

sapientia
tankönyvek



Csapó János
Csapóné Kiss Zsuzsanna

Általános kémia agrármérnököknek

Scientia Kiadó

Csapó János
Csapóné Kiss Zsuzsanna

Általános kémia agrármérnököknek

Csapó János
Csapóné Kiss Zsuzsanna

Általános kémia agrármérnököknek

Scientia Kiadó
Kolozsvár ■ 2018

A kiadvány megjelenését támogatta:



SAPIENTIA
ALAPÍTVÁNY

Kiadja a

Sapientia Alapítvány – Kutatási Programok Intézete
Kolozsvár, Mátyás király (Matei Corvin) u. 4.
Tel./fax: +40-364-401454, e-mail: scientia@kpi.sapientia.ro
Website: www.scientiakiado.ro

Felelős kiadó:

Kása Zoltán

Lektor:

Prof. Dr. Kovács Béla egyetemi tanár,
Debreceni Egyetem, Élelmiszer-tudományi Intézet

Első magyar nyelvű kiadás: 2018

© Scientia 2018

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

CSAPÓ, JÁNOS

Általános kémia agrármérnököknek / Csapó János, Csapóné Kiss Zsuzsanna. -
Cluj-Napoca : Scientia, 2018

Conține bibliografie

ISBN 978-606-975-016-2

I. Csapóné Kiss, Zsuzsanna

Tartalomjegyzék

Bevezetés	23
1. Kémiai alapfogalmak	25
1.1. Egy kis történeti áttekintés.	26
1.2. Az SI-rendszer	26
2. Atomok és elemek	31
2.1. Tiszta anyagok és keverékek	34
2.2. Az atomok szerkezete.	35
2.2.1. Az atomok rendszáma és tömegszáma.	37
2.2.2. Izotópok.	37
2.3. Atomok, molekulák, ionok.	38
2.4. Sztöchiometria	39
2.4.1. Az abszolút és relatív atomtömeg.	39
2.4.2. Molekulatömeg	41
2.4.3. A mól és az Avogadro-állandó	41
2.4.4. Tapasztalati képlet	41
2.4.5. Molekulaképlet	41
2.4.6. Szerkezeti képlet	42
2.4.7. Reakcióegyenletek.	42
2.4.8. A kémiai reakciók alapvető típusai	43
3. Az atomok elektronszerkezete és a periódusos rendszer	45
3.1. A kvantumelmélet alapjai	45
3.1.1. A fény hullámtermészete	45
3.1.2. Az elektronhullámok és kvantummechanika	46
3.2. Színképek	47
3.2.1. Emissziós és abszorpciós színképek.	47
3.2.2. Atom- és molekulaszínképek	48
3.3. A hidrogénatom Bohr-féle atommodellje	49
3.4. A kvantummechanikai atommodell	50
3.4.1. Kvantumszámok	50
3.4.2. Atomorbitálok	51
3.5. Elektronszerkezet többelektronos atomoknál	52
3.5.1. Az elektronhéjak energiaszintje	52
3.5.2. Az elektronhéjak beépülésének törvényei	52
3.6. Az elemek periódusos rendszere	55
3.6.1. Fémek, félvezetők és nemfémek.	57
3.6.2. Az atomok mérete.	57
3.6.3. Az ionizációs energia	58

6 ■ Tartalomjegyzék

3.6.4. Elektronaffinitás	58
3.6.5. Elektronegativitás	59
4. A kémiai kötés.	61
4.1. Az elsődleges kémiai kötések	61
4.1.1. A fémes kötés	62
4.1.2. Ionkötés	63
4.1.3. Kovalens kötés.	65
4.1.4. A kovalens kötéhossz és a kötési energiák	66
4.2. Átmenet a kötéstípusok közt	67
4.3. A kovalens kötés elmélete	67
4.3.1. A vegyértékkötés-elmélet	68
4.3.2. Molekulaorbitál-elmélet	68
4.4. Másodlagos kémiai kötések	69
4.4.1. A London-féle erők	69
4.4.2. Dipólus-dipólus kölcsönhatások	70
4.4.3. A hidrogénkötés	71
5. A kémiai termodinamika	73
5.1. Az energia különböző fajtái	73
5.1.1. Belső energia	74
5.1.2. A termodinamika I. főtétele	74
5.1.3. Entalpia	75
5.1.4. A hőkapacitás és a fajhő fogalma, valamint az entalpia hőmérsékletfüggése	77
5.2. A kémiai és fizikai folyamatok entalpiaváltozása	78
5.2.1. Képződési entalpiák	78
5.2.2. Reakcióhő	79
5.2.3. Égéshő	80
5.2.4. Hess tétele	81
5.2.5. Kötési energiák	82
5.2.6. A fizikai folyamatok entalpiaváltozása	83
5.3. Az entrópia és a termodinamika II. főtétele	84
5.3.1. A termodinamika II. főtétele.	85
5.3.2. Az abszolút entrópia.	86
5.3.3. A kémiai reakciókat kísérő entrópiaváltozás	87
5.4. Szabadentalpia és szabadenergia.	88
5.4.1. Standard szabadentalpia.	90
5.4.2. A standard szabadentalpia-változás és a kémiai egyensúly	91
5.4.3. Szabadentalpia-változás néhány biokémiai reakcióban	93
6. Halmazállapotok	95
6.1. Anyagi halmazok	95
6.2. Gázhalmazállapot.	95
6.2.1. A kinetikus gázelmélet	96

6.2.2. A tökéletes gázokra vonatkozó törvények (gáztörvények)	97
6.2.3. A vegyülő gázok térfogatának viszonyai	100
6.2.4. Az egyetemes gáztörvény	100
6.2.5. A diffúzió – Graham törvénye	101
6.2.6. Gázelegyek Dalton törvénye	102
6.2.7. Reális gázok.	103
6.3. Folyékony és szilárd halmazállapot.	104
6.3.1. Halmazállapot-változások hőmérséklet- és nyomásfüggése	106
6.3.2. A folyadékok tulajdonságai	107
6.3.3. A szilárd kristályos anyagok.	108
7. Elegyek és oldatok	111
7.1. Folyadék halmazállapotú oldatok	111
7.2. A hőmérséklet és a nyomás hatása az oldhatóságra	113
7.3. Megoszlás és megoszlási hányados	114
7.4. Az oldatok töménysége – koncentrációegységek.	115
7.5. Ideális és reális elegyek (oldatok)	116
7.6. Az ideális elegyek gőznyomása (Raoult-törvény)	116
7.7. Az oldatok fagyáspontcsökkenése és forráspont-emelkedése.	117
7.8. A molekulatömeg meghatározása a kolligatív tulajdonságok segítségével	119
7.9. Az ozmózis	120
7.10. Kolloid rendszerek	123
7.10.1. A kolloidok tulajdonságai.	123
7.10.2. A kolloidok előállítása és felosztása.	124
7.10.3. A hidrofil és hidrofób kolloidok.	125
8. A víz és a vizes oldatok	127
8.1. A vízmolekula szerkezete és tulajdonságai	127
8.2. A víz és a jég szerkezete, tulajdonságai.	128
8.3. Vizes oldatok	129
8.4. Hidrátburok és kristályvíz	131
8.5. A természetes vizek és az ivóvíz	132
8.6. A víz keménysége és sómentesítése	133
9. Savak, bázisok és sók.	135
9.1. Elektrolitok és az elektrolitos disszociáció	135
9.2. A víz disszociációja	136
9.3. Az Arrhenius-féle sav-bázis elmélet	137
9.4. Az elektrolitok vezetőképessége	139
9.5. A Brønsted–Lowry-féle sav-bázis elmélet	141
9.6. Autoprotolízis.	143
9.7. Savak és bázisok erőssége	144
9.8. A kémiai kötés és savi erősség.	146
9.9. A Lewis-féle sav-bázis elmélet.	147

10. Komplex vegyületek	151
10.1. A fémkomplexek szerkezete	152
10.2. A komplexek elnevezése	153
10.3. Kelátok	153
10.4. A komplexek képződése és stabilitása	154
10.5. A komplexek geometriai felépítése és izomériája	156
10.6. A komplexek kötéselemélete	157
10.6.1. A kristálytérelmélet	158
10.7. Fémion-ligandum kölcsönhatások	158
11. Kémiai egyensúlyok	161
11.1. Kémiai egyensúlyokról általában	161
11.2. Az egyensúlyi állandó	163
11.2.1. A Le Chatelier-elv	165
11.3. Egyensúlyok elektrolitoldatokban	166
11.3.1. A víz disszociációs egyensúlya, a víz ionszorzata, a pH és a pOH	166
11.4. Gyenge savak disszociációs egyensúlya	168
11.5. Gyenge bázisok disszociációs egyensúlya	170
11.6. A K_s és a K_b összefüggése konjugált sav és bázis esetén	171
11.7. Ionok reakciója vízzel	172
11.8. Vizes sóoldatok kémhatása: a hidrolízis	174
11.9. A közös ion hatása	175
11.10. Titrálni görbék	176
11.11. Sav-bázis indikátorok	178
11.11.1. Néhány acidi-alkalimetriás indikátor	180
11.12. A többértékű savak disszociációja	180
11.13. Pufferoldatok	182
11.13.1. A foszfátpuffer	183
11.13.2. A hidrogén-karbonát – szén-dioxid puffer	184
11.14. Az elektrolitok oldhatósága és az oldhatósági szorzat	186
12. Reakciókinetika	189
12.1. A reakciókinetika tárgya és a reakciók osztályozása	189
12.2. Reakciósebesség	189
12.3. Elemi reakciók, molekularitás	190
12.4. Reakciósebesség és -rendűség	191
12.5. Elsőrendű reakciók	193
12.6. Másodrendű reakciók	195
12.7. Nulladrendű reakciók	197
12.8. A hőmérséklet és a reakciósebesség	197
12.8.1. Ütközési elmélet	198
12.8.2. Az átmeneti állapot elmélete	200

12.8.3. Kémiai reakciók energiaváltozása	201
12.9. Több elemi lépésből álló reakciók	202
12.9.1. Egyensúlyra vezető reakciók	202
12.9.2. Konszekutív vagy sorozatreakciók	203
12.9.3. Párhuzamos reakciók	204
12.9.4. Láncreakciók	205
12.10. Katalízis	206
12.10.1. Homogén katalízis	206
12.10.2. Heterogén katalízis	207
13. Elektrokémia	211
13.1. Redoxifolyamatok	211
13.1.1. Oxidáció és redukció	211
13.1.2. Az oxidációs szám	212
13.1.3. Redoxirendszerek	214
13.2. Az elektrokémia alapjai	214
13.2.1. Galvánelemek	214
13.2.2. Elektródok	216
13.2.2.1. Fémelektródok	216
13.2.2.2. Gázelektródok (hidrogénelektród)	216
13.2.2.3. Fém-csapadék elektródok	218
13.2.2.4. A galvánelemek jelölése	218
13.2.3. Elektródpotenciál	219
13.2.4. Redoxielektródok és redoxipotenciál	222
13.3. A redoxifolyamatok termodinamikája	224
13.4. Redoxifolyamatok az anyagcserében	225
13.5. Az elektrokémia gyakorlati alkalmazásai	227
13.5.1. Koncentrációs elemek, pH-mérés	227
13.5.2. Ionszelektív elektródák	229
13.5.3. Elektrolízis – elektrokémiai korrózió	230
13.5.4. Elektrokémiai áramforrások	231
13.5.4.1. Szárazelemek	231
13.5.4.2. Akkumulátorok	232
13.5.4.3. Tüzelőanyag-elemek	232
14. Feladatok és megoldások	235
14.1. Sztöchiometria	235
14.2. Sűrűség, koncentráció	238
14.3. A pH-számolások, gyenge savak és bázisok, oldhatóság	243
14.4. Pufferek	251
14.5. Fagyáspontcsökkenés, forráspont-emelkedés, ozmózisnyomás	254
14.6. Termokémia – termodinamika	259
14.7. Elektrokémia	264
14.8. Reakciókinetika	274

Felhasznált szakirodalom	279
Abstract	281
Rezumat	283
A könyv szerzői	285

Contents

Introduction	23
1. Chemical basic categories	25
1.1. A short historical overview	26
1.2. SI Units	26
2. Atoms and elements	31
2.1. Pure substances and mixtures	34
2.2. The structure of the atoms	35
2.2.1. Atomic number and mass number of the atoms	37
2.2.2. Isotopes	37
2.3. Atoms, molecules, ions	38
2.4. Stoichiometry	39
2.4.1. Absolute and relative atomic mass	39
2.4.2. Molecular mass	41
2.4.3. The mol and Avogadro's constant	41
2.4.4. Empirical formula	41
2.4.5. Molecular formula	41
2.4.6. Structural formula	42
2.4.7. Chemical equations	42
2.4.8. The basic types of chemical reactions	43
3. The electron structure of the atoms and the periodic table of elements	45
3.1. The foundations of quantum theory	45
3.1.1. Wave nature of the light	45
3.1.2. The electron waves and quantum mechanics	46
3.2. Spectrums	47
3.2.1. Emission and absorption spectrums	47
3.2.2. Spectrums of atoms and molecules	48
3.3. The Bohr theory of the hydrogen atom	49
3.4. The quantum mechanical atomic model	50
3.4.1. Quantum numbers	50
3.4.2. Atomic orbitals	51
3.5. Electron configuration in atoms with more electrons	52
3.5.1. The energy level of the electron orbitals	52
3.5.2. The built-in law of the electron orbitals	52
3.6. The periodic table of the elements	55
3.6.1. Metals, half metals, and non-metals	57
3.6.2. The size of the atoms	57
3.6.3. The ionization energy	58

3.6.4. Electron affinity	58
3.6.5. Electronegativity	59
4. The chemical bond	61
4.1. The primary chemical bonds	61
4.1.1. Metallic bond	62
4.1.2. Ionic bond	63
4.1.3. Covalent bond	65
4.1.4. Covalent bond length and bond energies	66
4.2. Transition between the different bonds	67
4.3. The covalent bond theory	67
4.3.1. The valence bond theory	68
4.3.2. Molecular orbital theory	68
4.4. Secondary chemical bonds	69
4.4.1. The London's forces	69
4.4.2. Dipol–dipol interactions	70
4.4.3. The hydrogen bond	71
5. Chemical thermodynamics	73
5.1. The different types of energy	73
5.1.1. Internal energy	74
5.1.2. The first law of thermodynamics	74
5.1.3. Enthalpy	75
5.1.4. The heat capacity and specific heat as well as the dependence of enthalpy from heat	77
5.2. Enthalpy change during chemical and physical processes	78
5.2.1. Formation enthalpy	78
5.2.2. Reaction heat	79
5.2.3. Ignition heat	80
5.2.4. Hess's Law	81
5.2.5. The binding energies	82
5.2.6. Enthalpy change during physical processes	83
5.3. Entropy and the second law of thermodynamics	84
5.3.1. The second law of thermodynamics	85
5.3.2. The absolute entropy	86
5.3.3. Entropy changes during chemical reactions	87
5.4. Free enthalpy and free energy	88
5.4.1. Standard free enthalpy	90
5.4.2. Standard free enthalpy change and the chemical equilibrium	91
5.4.3. Free enthalpy change in some biochemical reactions	93
6. States of matter	95
6.1. Material sets	95
6.2. Gaseous state	95

6.2.1. The kinetic gas law	96
6.2.2. The laws relating to ideal gases (gas laws).	97
6.2.3. The volume of gases in the chemical reaction	100
6.2.4. The universal gas law	100
6.2.5. The diffusion – Graham’s law	101
6.2.6. Dalton’s law for mixture of gases	102
6.2.7. Real gases	103
6.3. States of liquids and solids	104
6.3.1. State changes caused by temperature and pressure	106
6.3.2. The properties of liquids	107
6.3.3. The solid crystalline materials	108
7. Mixtures and solutions	111
7.1. Liquid state solutions	111
7.2. The effects of temperature and pressure on solubility	113
7.3. Distribution and partition coefficient	114
7.4. Concentration of the solutions – ways of expressing concentrations	115
7.5. The ideal and real mixtures (solutions)	116
7.6. The vapour pressure of ideal mixtures (Raoult’s law)	116
7.7. Freezing-point depression and boiling-point elevation of the solutions	117
7.8. Determination of the molecular mass with the help of colligative properties	119
7.9. Osmosis	120
7.10. Colloid systems	123
7.10.1. The properties of colloids	123
7.10.2. The production and distribution of the colloids	124
7.10.3. The hydrophilic and hydrophobic colloids	125
8. Water and aqueous solutions	127
8.1. The structure and properties of the water molecule	127
8.2. The structure and properties of water and ice	128
8.3. Aqueous solutions	129
8.4. Hydration shell and crystal water	131
8.5. Natural water and drinking water	132
8.6. The hardness and desalting of water	133
9. Acids, bases, and salts	135
9.1. Electrolytes and electrolytic dissociation	135
9.2. Dissociation of water	136
9.3. The Arrhenius concept of acids and bases	137
9.4. The conductivity of electrolytes	139
9.5. The Brönsted–Lowry concept of acids and bases	141
9.6. Autoprotolysis	143

14 ■ Contents

9.7. Strengths of acids and bases	144
9.8. Chemical bond and strengths of acids	146
9.9. The Lewis concept of acids and bases.	147
10. Complex compounds	151
10.1. The structure of metal complexes	152
10.2. Naming of complexes.	153
10.3. Chelates	153
10.4. The formation and stability of complexes	154
10.5. Geometry structure and isomerism of complexes	156
10.6. Bond theory of complexes	157
10.6.1. Cristal field theory	158
10.7. Interactions between metal ion and ligand.	158
11. Chemical equilibrium	161
11.1. Describing chemical equilibrium	161
11.2. The equilibrium constant	163
11.2.1. Le Chatelier's principle.	165
11.3. Equilibrium in electrolyte solutions	166
11.3.1. Dissociation equilibrium of water, ion product of water, pH, and pOH	166
11.4. Dissociation equilibrium of weak acids	168
11.5. Dissociation equilibrium of weak bases	170
11.6. Relationship between K_s and K_b in the case of conjugated acid and base	171
11.7. Reaction of the ions with water.	172
11.8. Acidity, alkalinity, and pH of aqueous salt solutions: the hydrolysis.	174
11.9. The effect of the common ion	175
11.10. Titration curves	176
11.11. Acid-base indicators.	178
11.11.1. Some acid-base indicators	180
11.12. Dissociation of polyprotic acids	180
11.13. Buffer solutions	182
11.13.1. The phosphate buffer	183
11.13.2. Hydrogen carbonate – carbon dioxide buffer.	184
11.14. Solubility of the electrolyte and the solubility product	186
12. Chemical kinetics	189
12.1. The classification of chemical kinetics and reactions	189
12.2. Reaction rate.	189
12.3. Elementary reactions, molecularity.	190
12.4. Reaction rate and reaction order	191
12.5. First-order reactions.	193
12.6. Second-order reactions	195

12.7. Zero-order reactions	197
12.8. The temperature and the reaction rate	197
12.8.1. Collision theory	198
12.8.2. Transitional state theory	200
12.8.3. Energy changes of chemical reactions	201
12.9. More elementary-step reactions	202
12.9.1. Reactions leading to equilibrium	202
12.9.2. Consecutive reactions	203
12.9.3. Parallel reactions	204
12.9.4. Chain reactions	205
12.10. Catalysis	206
12.10.1. Homogeneous catalysis	206
12.10.2. Heterogeneous catalysis	207
13. Electrochemistry	211
13.1. Oxidation – reduction reactions	211
13.1.1. Oxidation and reduction	211
13.1.2. Oxidation number	212
13.1.3. Oxidation – reduction systems	214
13.2. The basic principles of electrochemistry	214
13.2.1. Construction of voltaic cells	214
13.2.2. Electrodes	216
13.2.2.1. Metal electrodes	216
13.2.2.2. Gas electrodes (hydrogen electrodes)	216
13.2.2.3. Metal – precipitation electrodes	218
13.2.2.4. Marking of the battery chargers	218
13.2.3. Electrode potential	219
13.2.4. Oxidation – reduction electrodes and redox potential	222
13.3. Thermodynamics of oxidation reduction reactions	224
13.4. Redox reactions in the metabolism	225
13.5. Practical applications of electrochemistry	227
13.5.1. Concentration battery, pH measurement	227
13.5.2. Ion-selective electrodes	229
13.5.3. Electrolysis – electrochemical corrosion	230
13.5.4. Electrochemical power sources	231
13.5.4.1. Dry batteries	231
13.5.4.2. Accumulators	232
13.5.4.3. Fuel elements	232
14. Tasks and solutions	235
14.1. Stoichiometry	235
14.2. Density, concentration	238
14.3. Calculation of the pH, solubility of weak acids and weak bases	243
14.4. Buffers	251

16 ■ Contents

14.5. Freezing-point depression and boiling-point elevation, osmotic pressure	254
14.6. Thermochemistry, thermodynamics	259
14.7. Electrochemistry	264
14.8. Reaction kinetics	274
Literature.	279
Abstract	281
Rezumat.	283
A könyv szerzői.	285

Cuprins

Introducere	23
1. Noțiuni de bază de chimie	25
1.1. O scurtă istorie	26
1.2. Sistemul internațional (SI) de unități	26
2. Atomi și elemente	31
2.1. Substanțe pure și amestecuri	34
2.2. Structura atomilor	35
2.2.1. Numărul de ordine și de masă al atomilor	37
2.2.2. Izotopi	37
2.3. Atomi, molecule, ioni	38
2.4. Stoechiometrie	39
2.4.1. Masa atomică absolută și relativă	39
2.4.2. Masa moleculară	41
2.4.3. Molul și numărul lui Avogadro	41
2.4.4. Formula experimentală	41
2.4.5. Formula moleculară	41
2.4.6. Formula structurală	42
2.4.7. Ecuații ale reacțiilor chimice	42
2.4.8. Tipuri fundamentale de reacții chimice	43
3. Structura electronică a atomilor și sistemul periodic al elementelor	45
3.1. Bazele teoriei cuantice	45
3.1.1. Caracterul de undă al luminii	45
3.1.2. Unde de electroni și mecanică cuantică	46
3.2. Spectre	47
3.2.1. Spectre de absorbție și de emisie	47
3.2.2. Spectre atomice și moleculare	48
3.3. Modelul Bohr al atomului de hidrogen	49
3.4. Modele de mecanică cuantică	50
3.4.1. Numere cuantice	50
3.4.2. Orbitali atomici	51
3.5. Structura electronică a atomilor cu mulți electroni	52
3.5.1. Nivele energetice ale orbitalilor	52
3.5.2. Legile completării orbitalilor	52
3.6. Sistemul periodic al elementelor	55
3.6.1. Metale, semiconductori și nemetale	57
3.6.2. Mărimea atomilor	57
3.6.3. Energia de ionizare	58

3.6.4. Afinitatea electronică	58
3.6.5. Electronegativitatea	59
4. Legătura chimică	61
4.1. Legături chimice primare	61
4.1.1. Legătura metalică	62
4.1.2. Legătura ionică	63
4.1.3. Legătura covalentă	65
4.1.4. Lungimea și energia legăturii covalente	66
4.2. Tranziția între tipuri de legături	67
4.3. Teorii ale legăturii covalente	67
4.3.1. Teoria legăturii de valență	68
4.3.2. Teoria orbitalilor moleculari	68
4.4. Legături chimice secundare	69
4.4.1. Forțe tip London	69
4.4.2. Interacțiuni dipol-dipol	70
4.4.3. Legătura de hidrogen	71
5. Termodinamică chimică	73
5.1. Tipuri de energii	73
5.1.1. Energia internă	74
5.1.2. Principiul I al termodinamicii	74
5.1.3. Entalpia	75
5.1.4. Conceptul de capacitate calorică și căldură specifică, respectiv dependența entalpiei de temperatură	77
5.2. Variația entalpiei proceselor chimice și fizice	78
5.2.1. Entalpia de formare	78
5.2.2. Căldura de reacție	79
5.2.3. Căldura de ardere	80
5.2.4. Teorema lui Hess	81
5.2.5. Energii de legătură	82
5.2.6. Variația entalpiei proceselor fizice	83
5.3. Entropia și principiul al II-lea al termodinamicii	84
5.3.1. Principiul al II-lea al termodinamicii	85
5.3.2. Entropia absolută	86
5.3.3. Variația entropiei reacțiilor chimice	87
5.4. Entalpia liberă și energia liberă	88
5.4.1. Entalpia liberă standard	90
5.4.2. Variația entalpiei libere standard și echilibrul chimic	91
5.4.3. Variația entalpiei libere în unele reacții biochimice	93
6. Stări de agregare	95
6.1. Mulțimi materiale	95
6.2. Starea gazoasă	95
6.2.1. Teoria cinetică a stării gazoase	96

6.2.2. Legile gazului perfect (Legile gazelor)	97
6.2.3. Relațiile volumului amestecurilor gazoase	100
6.2.4. Legea universală a gazului perfect	100
6.2.5. Difuzia – legea lui Graham	101
6.2.6. Legea lui Dalton	102
6.2.7. Gaze reale	103
6.3. Starea lichidă și starea solidă	104
6.3.1. Dependența de temperatură și presiune a schimbării stării de agregare	106
6.3.2. Proprietățile lichidelor	107
6.3.3. Substanțe solide cristaline	108
7. Amestecuri și soluții	111
7.1. Soluții lichide	111
7.2. Influența temperaturii și presiunii asupra solubilității	113
7.3. Distribuția și coeficientul de distribuție	114
7.4. Concentrația soluțiilor – unități de concentrație	115
7.5. Amestecuri (soluții) ideale și reale	116
7.6. Presiunea de vaporii a amestecurilor ideale (Lege lui Raoult)	116
7.7. Scăderea temperaturii de congelare și creșterea punctului de fierbere a soluțiilor	117
7.8. Stabilirea masei molare pe baza proprietăților coligative	119
7.9. Osmoza	120
7.10. Sisteme coloidale	123
7.10.1. Proprietățile coloizilor	123
7.10.2. Obținerea și gruparea coloizilor	124
7.10.3. Coloizi hidrofilii și coloizi hidrofobi	125
8. Apa și soluțiile apoase	127
8.1. Structura și proprietățile moleculei de apă	127
8.2. Structura apei din gheață, proprietăți	128
8.3. Soluții apoase	129
8.4. Apă de hidratare și cristalohidrați	131
8.5. Ape naturale și apa potabilă	132
8.6. Duritatea apei și desalinizarea	133
9. Acizi, baze și săruri	135
9.1. Electroliți și disocierea electrolitică	135
9.2. Disocierea apei	136
9.3. Teoria acido-bazică a lui Arrhenius	137
9.4. Conductibilitatea electroliților	139
9.5. Teoria acido-bazică a lui Brønsted-Lowry	141
9.6. Autoprotoliza	143
9.7. Tăria acizilor și a bazelor	144
9.8. Legătura chimică și tăria acizilor	146

9.9. Teoria acido-bazică a lui Lewis	147
10. Combinații complexe	151
10.1. Structura complexilor metalici	152
10.2. Denumirea complexilor	153
10.3. Chelați	153
10.4. Formarea și stabilitatea complexilor	154
10.5. Structura geometrică și izomeria complexilor	156
10.6. Teoria legăturilor combinațiilor complexe	157
10.6.1. Teoria câmpului cristalin	158
10.7. Interacțiuni dintre ionii metalici și liganzi	158
11. Echilibre chimice	161
11.1. Despre echilibre chimice	161
11.2. Constanta de echilibru	163
11.2.1. Principiul Le Chatelier	165
11.3. Echilibre în soluții de electroliți	166
11.3.1. Echilibrul disocierii apei, produsul ionic al apei, pH și pOH	166
11.4. Echilibrul disocierii acizilor slabi	168
11.5. Echilibrul disocierii bazelor slabe	170
11.6. Relația dintre K_a și K_b în cazul acizilor și bazelor conjugate	171
11.7. Reacția ionilor cu apa	172
11.8. pH-ul soluțiilor apoase de săruri, hidroliza	174
11.9. Influența ionului comun	175
11.10. Curbe de titrare	176
11.11. Indicatori acido-bazici	178
11.11.1. Câțiva indicatori acido-bazici	180
11.12. Disocierea acizilor polibazici	180
11.13. Soluții tampon	182
11.13.1. Soluția tampon pe bază de fosfați	183
11.13.2. Soluția tampon carbonat acid – dioxid de carbon	184
11.14. Solubilitatea electroliților și produsul de solubilitate	186
12. Cinetica chimică	189
12.1. Obiectul cineticii reacțiilor chimice și clasificarea reacțiilor	189
12.2. Viteza de reacție	189
12.3. Reacții elementare, molecularitate	190
12.4. Viteza reacției chimice, ordin de reacție	191
12.5. Reacții de ordinul întâi	193
12.6. Reacții de ordinul doi	195
12.7. Reacții de ordinul zero	197
12.8. Temperatura și viteza de reacție	197
12.8.1. Teoria ciocnirilor	198
12.8.2. Teoria compusului intermediar	200

12.8.3. Variația energiei în reacții chimice.	201
12.9. Reacții chimice multiple	202
12.9.1. Reacții reversibile, de echilibru	202
12.9.2. Reacții consecutive	203
12.9.3. Reacții paralele	204
12.9.4. Reacții în lanț	205
12.10. Cataliza	206
12.10.1. Cataliza omogenă	206
12.10.2. Cataliza eterogenă.	207
13. Electrochimie	211
13.1. Reacții redox.	211
13.1.1. Oxidarea-reducerea.	211
13.1.2. Numărul de oxidare	212
13.1.3. Sisteme redox	214
13.2. Bazele electrochimiei.	214
13.2.1. Elemente (Pile) galvanice	214
13.2.2. Electrozi.	216
13.2.2.1. Electrozi metalici.	216
13.2.2.2. Electrozi gazoși (Electrodul de hidrogen).	216
13.2.2.3. Electrozi metal-precipitat	218
13.2.2.4. Simbolizarea elementelor (pilelor) galvanice.	218
13.2.3. Potențialul de electrod	219
13.2.4. Electrozi redox, potențial redox	222
13.3. Termodinamica proceselor redox	224
13.4. Procese redox în metabolism	225
13.5. Utilizări practice ale electrochimiei	227
13.5.1. Pile de concentrație, măsurarea pH-lui	227
13.5.2. Electrozi ion selectivi	229
13.5.3. Electroliza – coroziunea electrochimică	230
13.5.4. Surse de curent	231
13.5.4.1. Baterii uscate	231
13.5.4.2. Acumulatori.	232
13.5.4.3. Pile de combustie.	232
14. Probleme și rezolvări	235
14.1. Stoechiometria	235
14.2. Densitate, concentrația.	238
14.3. Calcule de pH, acizi slabi și baze slabe, solubilitatea.	243
14.4. Soluții tampon	251
14.5. Scăderea punctului de îngheț, creșterea punctului de fierbere, presiune osmotică	254
14.6. Termochimie-termodinamică.	259
14.7. Electrochimie	264

14.8. Cinetică chimică.	274
Bibliografia consultată.	279
Abstract.	281
Rezumat.	283
A könyv szerzői.	285

Bevezetés

Tisztelt Hallgató!

Jelen könyv az Erdélyi Magyar Tudományegyetem Sepsiszentgyörgyi Tanulmányi Központjában az agrármérnök képzés keretében történő általános kémia oktatásának az anyagát tartalmazza. Megírásakor figyelemmel kellett lenni arra, hogy a tárgyalta anyag tartalmi és didaktikai szempontból is jól illeszkedjen az agrármérnök képzés keretében oktatott egyéb tárgyakhoz, és főként hogy megalapozza a második félévben oktatásra kerülő biokémiai tárgyat. A könyvhöz szorosan kapcsolódik a gyakorlati oktatás segítésére készült általános, szerves és biokémiai laboratóriumi gyakorlatok című anyag, mely az elméleti órákhoz kapcsolódó laboratóriumi gyakorlatokat és számításokat tartalmazza. Igyekeztünk olyan anyagot összeállítani, melyet 14 hét alatt heti kettő plusz kettő órában lehet adni, ezért olyan fejezetek nem kerültek a könyvbe, melyeket a korlátozott óraszám miatt nem lehetett volna leadni.

A könyv az általános kémia legfontosabb ágaival foglalkozik, nevezetesen a kémiai alapfogalmak tárgyalása után az atomokkal és elemekkel, az elektron-szerkezettel, a periódusos rendszerrel és a kémiai kötéssel ismerkednek meg a hallgatók. A kémiai termodinamika talán a könyv egyik legfontosabb része, hisz e nélkül nem érthetők meg az élő szervezetben lejátszódó folyamatok, a biokémiai reakciók. Ezt követően kerül sor a halmazállapotok, a víz és a vizes oldatok és talán rendhagyó módon a komplex vegyületek tárgyalására. A kémiai egyensúlyok, a reakciókinetika és a katalízis, valamint az elektrokémia zárja a leadott anyagrészek sorát.

A különböző fejezetek megírásánál próbáltunk ügyelni arra, hogy a hallgatók ne öncélúan tanulják az általános és szerves kémiát, hanem csak annyi ismeretanyagot kapjanak, de annyit feltétlenül, amennyi szükséges a későbbi (biokémia, mikrobiológia, élettan, növénytermesztés, takarmány-előállítás) tárgyak megalapozásához. Feladatunknak éreztük többek közt azt is, hogy a hallgatókban a kémiai ismeretek elsajátítása során egy olyan kémiai szemlélet is kialakuljon, mely segíti a későbbiek során a kémia eredményeinek gyakorlatban történő felhasználását. A fentiek miatt nem kívántuk, hisz nem is lehet feladatunk, az általános kémia teljes vertikumát áttekinteni, csupán a képzési cél szempontjából fontos fejezetekre korlátoztuk az anyagot. A jelenlegi könyv mintegy negyven oldalon számítási feladatokat és megoldásokat is tartalmaz, melyek illeszkednek az elméleti anyaghoz, és reményeink szerint segítik annak jobb megértését. Javasoljuk a tisztelt hallgatónak, hogy az elméleti részeket a gyakorlati részekkel együtt tanulja, hisz így az elméleti tudást a gyakorlati ismeretek segítségével lehet elmélyíteni. Az elméleti és a gyakorlati anyag összeállításánál, amennyire

lehetett, próbáltunk figyelemmel lenni arra, hogy az elmélet anyaga lehetőleg mindig előzze meg a gyakorlatét.

Végül hálás köszönetünket szeretnénk kifejezni Stanics Juditnak a lelkiismeretes gépelésért, a képletek szerkesztéséért. A könyvben maradt hibák kizárólag a szerzők „érdemei”. Kérjük a hallgatókat, szíveskedjenek ezekre figyelmüket felhívni.

Sepsiszentgyörgy, 2017. december 20.

Dr. Csapó János
az MTA doktora, egyetemi tanár

Dr. Csapóné dr. Kiss Zsuzsanna
tudományos munkatárs

1. fejezet

Kémiai alapfogalmak

A kémia a természettudományok egyik ága. Elnevezését valószínűséggel a „khemi” ókori egyiptomi névből kapta, ami fekete földet jelent, és amivel később ezt a tudományágat általánosan jelölték. Napjainkban **a kémia a következő tématerületekkel foglalkozik:**

- a szabad vagy kötött állapotban lévő kémiai elemekkel,
- a kémiai elemek és vegyületek reakcióival, váltoásaival és kölcsönhatásaival; e folyamatok meghatározásával, szabályozásával és előrejelzéseivel, értelmezésével és kiértékelésével, felhasználásával és mechanizmusaival,
- a természet alapvető törvényeinek és összefüggéseinek a kémiai reakciókra és folyamatokra (szintézis, bomlás, elválasztás) történő alkalmazásával.

Néhány területen a különböző tudományágak szorosan összekapcsolódnak. A klasszikus természettudományok különböző ágai között az idők folyamán pontosan körülhatárolt tudományterületek alakultak ki, mint amilyen pl. a fizikai kémia vagy a biokémia. Az ún. leíró kémián belül hagyományosan két fő ágat különböztethetünk meg:

- A **szervetlen kémia** valamennyi elemmel és azok vegyületeivel foglalkozik, de a szénvegyületek közül csak a szervetlen szénvegyületek (pl. oxidok, karbonátok, karbidok, cianidok) képezik a szervetlen kémia tárgyát.
- A **szerves kémia** foglalkozik az összes többi szénvegyülettel, ezért ezt az ágat a **szénvegyületek kémiájának** is nevezik.

A kémia említett két ágának elhatárolódása a történelem folyamán jól nyomon követhető. 1828-ig, amikor **Wöhler előállította a karbamidot**, a természettudósok nagy része azt hitte, hogy csak élőlények tudnak szerves szénvegyületeket előállítani. Ma már tudjuk, hogy ez nem így van, ennek ellenére gyakorlati szempontokat figyelembe véve a megkülönböztetés ma is helyénvaló. Az utóbbi időben a kémia két nagy területe mellett önálló tudományággá vált a **biokémia**, mely **a növényi és állatvilágban lejátszódó kémiai folyamatokkal foglalkozik**. Az **általános kémia** legfontosabb területei áttekintik az atomok és molekulák felépítését, a periódusos rendszert, a kémiai kötést, a halmazállapotokat, a víz és a vizes oldatok tulajdonságait, a kémiai egyensúlyokat, a reakciókinetikát és az elektrokémiát.

1.1. Egy kis történeti áttekintés

A tudománytörténészek szerint az emberiség **első kémiai jellegű eredménye** a Krisztus előtti 3. évezredben született meg, mely a malachit $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3]$ felhasználásával történő **rézkohászattal kapcsolatos**. Ez a kémiai folyamat a Cu(II) redukciója volt faszénrel rézzé. Ugyanerre az időre tehető a vas és az üveg első előállítása az egyiptomi, ill. a sumér birodalomban. Kr. e. a 4. században Kínában feltalálják a porcelánt, majd az 5. században Empedoklész rájön a levegő anyagi természetére, Démokritosz pedig megalkotja atomelméletét. A Kr. utáni 7. században feltalálják a desztillációt, előállítják a kénsavat és a szódát. A 15. században élt Paracelsus, aki a modern kémia megalapítójának tekinthető, és aki lerakta az orvosi kémia alapjait. Ekkor születtek meg az első kémiai technológiák a különböző anyagok (fémek, timsó, salétrom) gyártására. 1609-ben megalakul az első, laboratóriummal felszerelt kémiai tanszék Marburgban, 1771-ben Priestley felfedezi az oxigént, 1781-ben Cavendish előállítja a vizet oxigénből és hidrogénből. 1783-ban Lavoisier közli korszakalkotó égéselméletét, 1800-ban Volta előállítja a galvánelemet. Ettől kezdve tekinthetjük a kémiát egzakt tudománynak. 1807-ben Davy előállítja a nátriumot és a káliumot, 1808-ban Dalton közzéteszi atomelméletét és a többszörös súlyviszonyok törvényét, 1811-ben pedig tisztán előállítják a jódot. 1828-ban Wöhler előállítja a karbamidot, 1834-ben Faraday közli az elektrolízissel kapcsolatos törvényeit. 1865-ben Kekule közzéteszi a benzol képletét, 1867-ben Guldberg és Waage megfogalmazza a tömeghatás törvényét. 1869-ben Mengyelejev és Meyer megalkotja az elemek periódikus rendszerét. 1898-ban Curie felfedezi a rádiumot, 1919-ben Rutherford bizonyítja a mesterséges elemátalakítás lehetőségét. 1953-ban Watson, Crick és Wilkins tisztázza a dezoxiribonukleinsav szerkezetét (DNS), 1971-ben Woodward megoldja a B₁₂-vitamin szintézisét. 1980 óta többé már nem probléma a DNS dekódolása (Berg, Gilbert, Sanger). A kémia napjainkban is rohamosan fejlődik; mintegy 10 000 tudományos folyóiratban számolnak be az új kutatási eredményekről, amelyek évente 500-600 ezer cikket ölelnek fel.

1.2. Az SI-rendszer

Az **SI-mértékrendszert** (Système International d'Unités = **Nemzetközi Mértékegységrendszer**) 1960-ban vezették be; Magyarországon 1976-tól került alkalmazásra.

Az összes, napjainkban használt fizikai és kémiai mennyiség hét alap- és két kiegészítő fizikai mennyiségből származtatható. Az SI alapegységeket az *1. táblázat* mutatja. Mivel az összes származtatott mértékegység a hét alapvető fizikai mennyiségből vezethető le, a származtatott egységek képzésére az alapegységek tökéletesen elegendőek.

Hogyan határozzák meg a különböző alapegységeket?

1. táblázat. SI-alapegységek

Fizikai mennyiség (rövidítése)	Neve	Jelölése
hosszúság (l)	méter	m
tömeg (m)	kilogramm	kg
idő (t)	másodperc	s
elektromos áramerősség (I)	amper	A
hőmérséklet (T)	kelvin	K
fényerősség (I _v)	kandela	Cd
anyagmennyiség (M)	mól	mol

A **hosszúság** mértékegysége a méter, melyet a ^{86}Kr atom speciális energiaszintjei közötti egyik átmenetnek megfelelő sugárzás hullámhosszúságának 1 milliárd 650 millió 763,73-szorosaként definiáltak.

A **tömegnek** a Párizs melletti Mérésügyi Hivatalban található tömör platina-irídium henger a vonatkoztatási alapja. Az atomi tömegegység, amely definíció szerint a ^{12}C atomtömegének 1/12-ed része, egyenlő $1,6657 \cdot 10^{-27}$ kg-mal (a magfizikában használatos tömegegység).

Az **idő** mértékegysége a másodperc (s), amely definíció szerint a 133-as tömegszámú alapállapotú céziumatom két speciális energiaszintje közötti átmenetnek megfelelő sugárzás 9 192 631 770 periódusának időtartama, ami egyenlő 1 másodperccel.

A **termodinamikai hőmérséklet** mértékegysége a Kelvin (K), ami a víz termodinamikai hőmérsékletének 1/273,16-szorosa. A hőmérséklet mértékegységeként korlátozás nélkül használható még a Celsius-fok ($^{\circ}\text{C}$). A Kelvinben és a Celsius-fokban kifejezett hőmérséklet számértéke (T, ill. t) közti összefüggés:

$$0 \text{ K} = -273,16 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Az **elektromos áram** mértékegysége az amper (A). Ez akkora elektromos áramerősséget jelent, ami egymástól 1 m távolságban lévő, elhanyagolható átmérőjű, kör keresztmetszetű, végtelen hosszúságú egyenes és párhuzamos vezetőben folyik vákuumban, és a két vezető között méterenként $2 \cdot 10^{-7}$ Newton (N) erőt hoz létre.

A **fényerősség** mértékegysége a kandela (cd).

Az **anyagmennyiség** mértékegysége a mol, mely annak a rendszernek az anyagmennyisége, ami ugyanannyi elemi anyagrészecskét tartalmaz, mint ahány atom van $12 \cdot 10^{-3}$ kg ^{12}C -ben. Ennek értéke az ún. Avogadro-állandó ($N_A = 6,0226 \cdot 10^{23}/\text{mol}$).

Esetenként sokkal kisebb vagy nagyobb mennyiségeket mérünk, mint ami-re az SI-alapegységek a gyakorlatban alkalmasak. Ezért gyakran alkalmazzuk az SI-alapegységek 10 pozitív vagy negatív kiválasztott egész számú hatványával

megszorzott mennyiségeit. Ezeket a mennyiségeket a megfelelő 10-es alapú hatvánnyal, ill. az ún. **prefixumokkal** jelöljük, amikor is nyilvánvalóvá válik, hogy az SI alapegység mekkora többszöröséről, ill. hányadrészéről van szó. A leggyakrabban alkalmazott prefixumokat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat. Prefixumok és szorzószámok

Prefixum	Szorzószám
Kilo	10^3
SI-alapegység	10^0
Milli	10^{-3}
Mikro	10^{-6}
Nano	10^{-9}
Piko	10^{-12}
Femto	10^{-15}
Atto	10^{-18}

A következőkben néhány SI-rendszerbe tartozó származtatott mértékegység definícióját tárgyaljuk.

Térfogat

jelölése: V

Mértékegysége: m^3

A kémiában elterjedten használatos a dm^3 ($1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$) és a cm^3 ($1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$). Ezek helyett, bár nem tartoznak az SI-rendszerbe, a liter és a milliliter is korlátozás nélkül használható. A régi és az új mértékegységek között szigorú az azonosság:

$$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ l}, 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml}$$

Sűrűség

jelölése: ρ

Mértékegysége: kg/m^3

A tömeg és a térfogat hányadosa.

A szilárd és folyékony anyagok sűrűségére a g/cm^3 -t, gázok sűrűségének mérésére a g/dm^3 -t is használjuk.

Erő

jelölése: N

Mértékegysége: newton (N)

Az az erő, amely 1 kg tömegű nyugvó testet egy szekundum alatt 1 m/s sebességre gyorsít:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

Nyomás

jelölése: P

Mértékegysége: pascal (Pa)

Az egységnyi felületre ható nyomóerővel fejezhető ki; 1 Pa az a nyomás, amellyel 1 N erő merőlegesen 1 m² felületre egyenletesen hat:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

A nyomás mérésére használatos még a bar: 1 bar = 100 000 Pa = 10⁵ Pa

Munka, energia és hőmennyiség

jelölése: E

Mértékegysége: joule (J)

A joule az a munka, amelyet 1 N erő, hatásának irányába, 1 méter úton végez:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

Elektromos feszültség

Mértékegysége: volt (V)

Olyan vezető két pontja közötti elektromos feszültség, amelyben 1 A erősségű áram folyik, ha a két pont között az áram teljesítménye 1 watt: $1 \text{ V} = 1 \text{ W} \cdot \text{A}^{-1} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$

Teljesítmény

Mértékegysége: watt (W)

1 watt az a teljesítmény, amelyet 1 J munka 1 s alatt létrehoz:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$$

Elektromos ellenállásMértékegysége: ohm (Ω)

Egy ohm a vezető két pontja közötti elektromos ellenállás akkor, amikor a vezetőben 1 A erősségű áram folyik, és a két pont közötti feszültség 1 V:

$$1 \Omega = 1 \text{ V} \cdot \text{A}^{-1} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$$

Elektromos vezetés

Mértékegysége: siemens (S)

Olyan vezető elektromos vezetése, amelynek ellenállása 1 W:

$$1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1} = \text{A} \cdot \text{V}^{-1} = \text{s}^3 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Elektromos töltés

Mértékegysége: coulomb (C)

Az az elektromos töltés, amely egy vezető keresztmetszetén 1 s alatt áthalad, ha 1 A erősségű áram folyik a vezetőben:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$$

2. fejezet

Atomok és elemek

A tudományos atomelmélet megteremtése, amint a bevezetőben már utalás történt rá, **Dalton** angol természettudós nevéhez fűződik. 1803-ban megfogalmazta hipotézisét, miszerint **minden anyag parányi részecskékből, atomokból áll.** Minden környezetünkben lévő anyagfajta atomokból, ionokból vagy molekulákból épül fel. A molekulák építőelemei **az atomok**, melyek **kémiai folyamatokban nem alakíthatók át.**

A **kémiai elem kizárólag azonos protonszámú atomokból épül fel;** az azonos rendszámú atomokból álló anyagot jelöli, amelyből ma már több mint 100-at ismerünk. Néhány ezek közül (arany, kén) a Földön elemi állapotban is megtalálható, a legtöbb elem a természetben azonban csak vegyületeiben fordul elő, míg néhány elem csak mesterségesen állítható elő. Minden elem sajátos jellemző tulajdonságokkal bír, ami megkülönbözteti őt az összes többitől. Az elemek neve, vegyjele, rendszáma és atomtömege a 3. táblázatban található.

3. táblázat. Az elemek rendszáma, vegyjele és atomtömege

Elem	Vegyjel	Rendszám	Atomtömeg
Aktínium	Ac	89	(227)*
Alumínium	Al	13	26,9815
Amerícium	Am	95	(243)
Antimon	Sb	51	121,75
Arany	Au	79	196,9665
Argon	Ar	18	39,948
Arzén	As	33	74,9216
Asztácium	At	85	(210)
Bárium	Ba	56	137,34
Berillium	Be	4	9,01218
Berkélium	Bk	97	(249)
Bizmut	Bi	83	208,9806
Bór	B	5	10,81
Bróm	Br	35	79,904
Cérium	Ce	58	140,12
Cézium	Cs	55	132,9055

Elem	Vegyjel	Rendszám	Atomtömeg
Cink	Zn	30	65,37
Cirkónium	Zr	40	91,22
Diszprózium	Dy	66	162,50
Einsteinium	Es	99	(254)
Erbium	Er	68	167,26
Európium	Eu	63	151,96
Ezüst	Ag	47	107,868
Fermium	Fm	100	(253)
Fluor	F	9	18,9984
Foszfor	P	15	30,9738
Francium	Fr	87	(223)
Gadolínium	Gd	64	157,25
Gallium	Ga	31	69,72
Germánium	Ge	32	72,59
Hafnium	Hf	72	178,49
Hélium	He	2	4,00260
Hidrogén	H	1	1,0080
Higany	Hg	80	200,59
Holmium	Ho	67	164,9303
Indium	In	49	114,82
Íridium	Ir	77	192,22
Itterbium	Yb	70	173,04
Ittrium	Y	39	88,9059
Jód	I	53	126,9045
Kadmium	Cd	48	112,40
Kalcium	Ca	20	40,08
Kalifornium	Cf	98	(251)
Kálium	K	19	39,102
Kén	S	16	32,06
Klór	Cl	17	35,453
Kobalt	Co	27	58,9332
Kripton	Kr	36	83,80
Króm	Cr	24	51,996
Kúrium	Cm	96	(247)
Lantán	La	57	138,9055
Laurencium	Lr	103	(257)
Lítium	Li	3	6,941

Elem	Vegyjel	Rendszám	Atomtömeg
Lutécium	Lu	71	174,97
Magnézium	Mg	12	24,305
Mangán	Mn	25	54,9380
Mendelévíum	Md	101	(256)
Molibdén	Mo	42	95,94
Nátrium	Na	11	22,9898
Neodímium	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,179
Neptúnium	Np	93	(237,0482)
Nikkel	Ni	28	58,71
Nióbium	Nb	41	92,9064
Nitrogén	N	7	14,0067
Nobélium	No	102	(254)
Ólom	Pb	82	207,2
Ón	Sn	50	118,69
Oxigén	O	8	15,9994
Ozmium	Os	76	190,2
Palládium	Pd	46	106,4
Platina	Pt	78	195,09
Plutónium	Pu	94	(242)
Polónium	Po	84	(210)
Prazeodímium	Pr	59	140,9077
Prométium	Pm	61	(145)
Protaktínium	Pa	91	231,0359
Rádium	Ra	88	(226,0254)
Radon	Rn	86	(222)
Rénium	Re	75	186,2
Réz	Cu	29	63,546
Ródium	Rh	45	102,9055
Rubídium	Rb	37	85,4678
Ruténium	Ru	44	101,07
Stroncium	Sr	38	87,62
Szamárium	Sm	62	150,4
Szelén	Se	34	78,96
Szén	C	6	12,011
Szilícium	Si	14	28,086
Szkandium	Sc	21	44,9559

Elem	Vegyjel	Rendszám	Atomtömeg
Tallium	Tl	81	204,37
Tantál	Ta	73	180,9479
Technécium	Tc	43	(98,9062)
Tellúr	Te	52	127,60
Terbium	Tb	65	158,9254
Titán	Ti	22	47,90
Tórium	Th	90	232,0381
Túlium	Tm	69	168,9342
Urán	U	92	238,029
Vanádium	V	23	50,9414
Vas	Fe	26	55,847
Volfrám	W	74	183,85
Xenon	Xe	54	131,30

**A zárójelben lévő számok a radioaktív elem legstabilabb izotópjára vonatkoznak.*

Néhány elemet már az írásbeliség előtt is ismert az emberiség (pl. Au, Cu), számosat az ókorban már kiterjedten használtak (Pb, Hg, Fe, Sn, Ag, S, C), legnagyobb részüket viszont a 18. században fedezték fel, míg a mesterséges elemeket csak az 1930-as éveket követően kezdték előállítani.

Az elemek elnevezése utalhat azok származására, színére, halmazállapotára és egyéb tulajdonságaira, számos esetben előfordulási vagy felfedezési helyéről kapták a nevüket, míg másokat híres tudósokról vagy ókori istenekről neveztek el. Az elemek egy- vagy kétbetűs vegyjelét a nemzetközi névből származtatjuk, ezért fordulhat elő, hogy a magyar név és a vegyjel között esetenként semmiféle kapcsolat nincs.

2.1. Tiszta anyagok és keverékek

Az anyagok felosztása tiszta anyagokra és keverékekre elsősorban összetételük és tulajdonságaik, a kémiai alkotórészek egyöntetűsége vagy annak hiánya alapján történik. A fizikai tulajdonságok (pl. a szín, sűrűség, fagyáspont, forráspont, olvadáspont, keménység) meghatározása az összetétel megváltoztatása nélkül lehetséges; a kémiai sajátságokat viszont csak kémiai reakciók során tudjuk megfigyelni, ami természetesen együtt jár a kémiai tulajdonságok megváltozásával.

A keverékekre jellemző, hogy összetételük változó, az egyes alkotók fizikai módszerekkel szétválaszthatók. A keverékeket feloszthatjuk homogén és heterogén keverékekre. A homogén keverékekben az alkotórészek fizikai módszerekkel

(pl. mikroszkopikusan) megkülönböztethetetlenek, az összetétel térben állandó (pl. vizes oldatok, gázkeverékek); az ilyen keverékeket elegynek nevezzük. A heterogén keverékek alkotórészei sokszor szabad szemmel is megkülönböztethetők.

A tiszta anyagok kémiai minősége, összetétele és tulajdonságai állandóak, fizikai módszerekkel a komponensek nem választhatók szét. A **tiszta anyagokat** két csoportra lehet osztani: **elemekre** és **vegyületekre**. Az elemek azonos rendszámú atomokból állnak, míg a vegyületek két vagy több elem atomjaiból álló, kémiai kötással kapcsolódó, szigorúan állandó összetételű anyagok. A vegyületek tulajdonságai lényegesen eltérnek alkotóelemeik tulajdonságaitól, ezért az elemek eredeti tulajdonságai a vegyületekben legtöbbször nem ismerhetők fel. Nem tekintjük vegyületnek az elemek többatomos módosulatait, pl. a kétatomos hidrogént (H_2), oxigént (O_2), nitrogént (N_2), vagy a háromatomos ózont (O_3).

2.2. Az atomok szerkezete

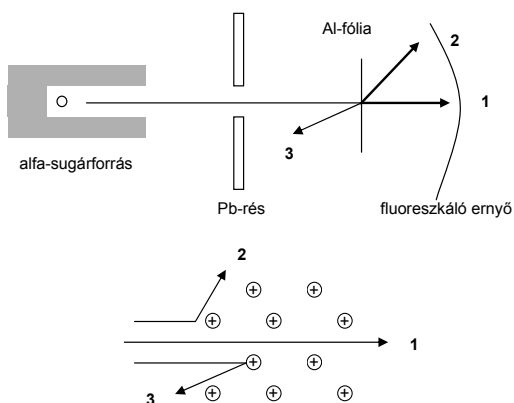
Az atomok szerkezetének legalapvetőbb megértéséhez **fel kellett fedezni az elektront, a protont és a neutront**, és meg kellett ismerni ezek tulajdonságait. Thomson 1897-ben a katódsugárzásban mutatta ki a könnyű és negatív töltésű részecskéket, az elektronokat. Millikan 1909-ben meghatározta az elektron töltését, majd a gázkisülésű csövek tanulmányozása a pozitív töltésű részecskék, a protonok felismeréséhez vezetett (Wien, 1898). A neutront Chadwick 1932-ben fedezte fel az α -részecskék és a berillium kölcsönhatását tanulmányozva. Az atomot alkotó alapvető elemi részecskék néhány jellemző tulajdonságát a 4. táblázat mutatja.

4. táblázat. Atomot alkotó elemi részecskék jellemző tulajdonságai

Részecske		Nyugalmi tömege		Töltése	
neve	jele	abszolút (g)	relatív	abszolút (C)	relatív
elektron	e^-	$9,109 \cdot 10^{-28}$	0,00055	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	-1
proton	p^+	$1,673 \cdot 10^{-24}$	1,00728	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
neutron	N	$1,675 \cdot 10^{-24}$	1,00867	0	0

A 19. századot megelőzően, ill. a 20. század fordulóján az atomokat általában kis gömböcskéknek vélték; úgy gondolták, hogy az atomok pozitív töltésű protonok és negatív töltésű elektronok halmazai. Azt hitték, hogy ezek a részecskék az atomon belül tökéletesen keverednek, tehát az atomnak nincs olyan része, amely kifejezetten pozitív vagy negatív lenne. Ennek a rendkívül egyszerű felfogásnak több kísérleti tény is ellentmondott. Ilyen volt pl. a vonalas spektrum és a katódsugarak, valamint az elektronok, protonok, neutronok és a radioaktivitás

felfedezése; avagy 1911-ben Rutherford, Geiger és Marsden azon felfedezése, miszerint az **α -részecskék nagymértékben áthatolnak vékony fémfóliákon**, pl. az alumíniumlemezen (1. ábra). A megfelelő kísérleti elrendezés esetén a vékony alumíniumfóliának ütköző, mintegy 1 millió α -részecske (pozitív töltésű hélium atommag) közül átlagosan csak egy verődik vissza, az összes többi áthatol azon. Feltételezésük szerint a néhány visszaverődő pozitív töltésű α -részecske hasonló töltésű részecskéknak (mai tudásunk szerint az atommagnak) ütközött, míg az összes többi a közbülső tereken repült át. Ebből következett az is, hogy **az atommag mérete lényegesen kisebb az atom méreténél**.



1. ábra. Az α -részecskék szóródása

Az **anyag** ezek szerint **negatív töltésű részecskékből: az elektronokból, és a pozitív töltésű részecskékből: az atommagból állnak**. Rutherford számításai szerint az atommag átmérője 10^{-15} m nagyságrendű. Az elektron tömegét a protonhoz hasonlítva rendkívül kicsinek találták (annak 1/1800-ad része), amiből arra lehet következtetni, hogy **az atommag tömege lényegében az egész atom tömegét meghatározza**. Rutherford jóslata szerint 1932-ben felfedezték a töltés nélküli részecskéket, a neutronokat is az atommagban. A neutron felfedezése után vált véglegessé az, hogy **az atommagot nukleonok: protonok és neutronok alkotják**. Az atommagtól viszonylag nagy távolságban található az elektronhéj, melynek következtében az atom átlagos átmérője 10^{-10} m nagyságrendű. Összehasonlítva az atommag és az atom átmérőjét megállapítható, hogy **az atom mérete átlagosan 100 000-szer nagyobb, mint az atommagé**. Ha érzékeltetni akarnánk az atomon belüli tér „ürességét”, akkor figyelembe kell venni azt a tényt, hogy egy átlagos atom legkülső elektronjának távolsága a hozzá tartozó atommagtól a magátmérőnek kb. tízezerszerese, míg a Föld csupán 100 Nap-átmérőre van a Naptól. Eszerint **az atom kevésbé van kitöltve anyaggal, mint a Naprendszer**.

2.2.1. Az atomok rendszáma és tömegszáma

Valamely elem **rendszáma** (Z) megadja a protonok, azaz a pozitív töltéssel rendelkező részecskék számát. A rendszám az elektromosan semleges atomoknál az atommagot körülvevő negatív töltésű elektronok számát is jelenti. A rendszám kijelöli az atom helyét a periódusos rendszerben; így pl. a 16-os rendszámú atomok a kénnek felelnek meg, s mindegyik atommag 16 protont tartalmaz. A rendszám és az atomtömeg néhány kivételtől eltekintve azonos sorrendet mutat, hisz a rendszám eredeti jelentése az elemek növekvő atomtömeg szerinti sorában elfoglalt helyszám volt.

Míg egy elem atomjában csak meghatározott Z számú proton lehet, addig a **neutronok száma változhat**. Egy atom **tömegszáma** (A) az **atommagjában lévő nukleonok száma**, vagyis a **rendszám** és azon **neutronok számának összege**, amely az elem kérdéses izotópjának atommagjában jelen van. Az alacsonyabb rendszámú elemeknél a protonok és a neutronok száma közel azonos, a magasabb rendszámú elemeknél a neutronok száma nagyobb, mint a protonoké. Amennyiben a vegyjelnél jelölni kívánjuk a rendszámot és a tömegszámot, akkor a tömegszámot balra fent, a rendszámot pedig balra lent tesszük az elem jele elé. Pl. a ${}^{40}_{19}\text{K}$ a 40-es tömegszámú káliumatomot jelöli, ${}^{40}_{19}\text{K}^+$ az egyszerűen pozitív, 19-es rendszámú, és 40-es tömegszámú káliumionnak felel meg.

2.2.2. Izotópok

Az **izotópok** ugyanazon elem nuklidjai, azaz **azonos protonszámú nuklidok**, amelyek csak **az atommagban jelen lévő neutronok számában különböznek**. Az izotópok tehát azonos protonszámú és elektronszámú atomok, melyek tömegükben különböznek a különböző neutronsám miatt. Kémiai tulajdonságaik azonosak, fizikai tulajdonságaik azonban az eltérő neutronsám miatt különbözőek lehetnek. A természetben előforduló oxigénatomokban a protonok száma mindig 8, a neutronok száma ezzel szemben 8, 9 és 10 is lehet. Ugyanígy a 12, 13 és 14-es tömegszámú szénben eltérő a neutronok mennyisége (6, 7 vagy 8). Adott elem izotópjai a periódusos rendszerben ugyanarra a helyre kerülnek (görögül izotóp = azonos helyű); az izotóp atomfajták elsősorban a tömegek különbözőségén alapuló eljárásokkal különíthetők el egymástól. Ilyen eljárás pl. az elektromos feszültség hatására gyorsított ionok mágneses erőterben létrejövő eltérítése tömegspektrométerben. A **természetben előforduló elemek izotópok keveréke**, amelyekben az izotópok aránya többé-kevésbé állandó. A keverékek relatív atomtömege mindig törtszám, mivel az a keveréket alkotó izotópok tömegszámainak súlyozott átlagait jelenti. Ezért az összes izotópnak majdnem egész számú a ${}^{12}\text{C}$ -izotrópra vonatkoztatott atomtömege, **az izotópok keveredésével viszont törtszámú atomtömegek jönnek létre**. A klór pl. 75,53% 35-ös tömegszámú izotópból és 24,47% 37-es tömegszámú izotópból áll. Ebből adódik a 35,453-as atomtömeg.

Az izotópok közül néhány **radioaktív nuklidot** tartalmaz, melyek radioaktív sugárzás kibocsátása közben, gyakran további radioaktív közbenső terméken át, más stabilis izotóppá alakulnak. A radioaktív izotópok közül sokat alkalmaznak a kutatás, gyógyítás és a gazdaság egész területén. Terápiás célra használják pl. a ^{60}Co γ -sugárzó izotópot daganatos betegségek gyógyítására, melynek alapja az, hogy a daganatsejtek sugárérzékenysége nagyobb, mint az egészségeseké. A pajzsmirigyfunkció vizsgálatára ^{131}I izotóp használatos, mely nyomjelzőként alkalmas vegyületek felvételének, dúsulásának és leadásának meghatározására (radioaktív nyomjelzés). A nátrium-jodid formában bevitt jódizotóp beépül a pajzsmirigybe, és mennyisége szcintillációs detektorral kimutatható. Nagyon lényeges, hogy a ^{131}I rövid felezési ideje és sugárzásának kis energiája miatt a szervezet sugárterhelése csekély. A radioaktív izotópokat széleskörűen alkalmazzák gyógyszerkutatásban is. A vizsgálandó molekula egy vagy több atomját radioaktív atommaggal helyettesítve, a radioaktív sugárzás mérésével lehetőség nyílik a felszívódás, a beépülés és a kiválasztás nyomon követésére. A biokémiában és a gyógyászatban használt néhány radioaktív izotóp adatait az 5. táblázat mutatja.

5. táblázat. A biokémiában és a gyógyászatban használt radioaktív, nyomjelző izotópok jellemző adatai

Radionuklid	Felezési idő	Bomlás típusa	β -energia (max.) MeV	Fotonenergia MeV
szén-14 $^{14}_6\text{C}$	5730 év	β	0,156	–
trícium ^3_1H	12,43 év	β	0,0186	–
kén-35 $^{35}_{16}\text{S}$	87,4 nap	β	0,167	–
foszfor-32 $^{32}_{15}\text{P}$	14,3 nap	β	1,709	–
jód-125 $^{125}_{53}\text{I}$	60,0 nap	elektron-befogás	–	0,035
jód-131 $^{131}_{53}\text{I}$	8,04 nap	β	0,25-0,81	0,08-0,73

2.3. Atomok, molekulák, ionok

Az **atom** (görögül az atom oszthatatlant jelent) a **kémiai elemek legkisebb részecskéje**, ami **kémiai módszerekkel tovább már nem osztható**, fizikai eszközökkel viszont elemi részecskékre szakítható. Földi viszonyok között legalább kétféle elemi részecskét, nevezetesen protont és elektront kell tartalmaznia minden atomnak. A hidrogén kivételével az összes többi atom még neutronokat is tartalmaz. A **molekula** két vagy több, azonos vagy különböző kémiai kötés által összetartott, többé-kevésbé stabilis, legtöbbször kisméretű olyan részecske, ami **még mutatja a sztöchiometrikus összetételű anyag jellegzetes tulajdonságait**. A molekula megbontása vagy továbbépítése megváltoztatja a kémiai sajátosságokat. Azonos atomból álló molekulák találhatók az elemi gázokban (H_2 , O_2 , Cl_2),

valamint a foszfor és a kén (P_4 , S_2 , S_6 , S_8) gőzeiben. A molekulák mindig többatomosak, és legtöbbször különböző atomokból állnak, melyek kémiai kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A makromolekulában (pl. nukleinsavak vagy fehérjék) atomok ezrei vagy tízezrei találhatók.

Ionoknak hívjuk az egy vagy több, elemi pozitív(+) vagy negatív(–) töltéssel bíró atomokat vagy atomcsoportokat. Az elnevezés a görög ion (vándorló) szóból ered, mert az oldatban az ionok egyenáram hatására a velük ellentétes polaritású elektródhoz vándorolnak. A katódhoz vándorló pozitív töltésű ionokat **kationoknak**, az anódhoz vándorló negatív töltésűeket **anionoknak** nevezzük. A semleges atomok elektronleadásával kationok, elektronfelvételével pedig anionok keletkeznek. A vegyületek egy része elektrolitos disszociáció során vizes oldatban ionokra esik szét, mely oldatok, mivel bennük az ionok szabadon mozoghatnak, vezetik az elektromos áramot. Ez igaz pl. a HCl, a NaCl vagy a NaOH oldatára, melyekben a feszültségkülönbség hatására az ionok elmozdulnak, vezetik az elektromos áramot, oldatukat **elektrolitoknak** hívjuk. Az elektrolitokat alkotó különböző ionok töltése eltérő is lehet. A különböző töltések viszonylagos mennyiségének azonban annyinak kell lenni, hogy azok kiegyenlítsék egymást, és **a vegyület elektromosan semleges maradjon**. A trikálcium-foszfátban a kalciumion töltése 2 pozitív, a foszfátion töltése 3 negatív, ezért a vegyület képlete $Ca_3(PO_4)_2$, ahol a 2-es és a 3-as index azt jelenti, hogy 2 foszfátionra 3 kalciumion jut. A 6. táblázatban a gyakrabban előforduló kationokat és anionokat soroltuk fel.

2.4. Sztöchiometria

A **sztöchiometria** a kémiának az a területe, mely **a kémiai reakciók tömegviszonyaival foglalkozik**, segítséget nyújtva annak kiszámolásához, hogy a kémiai kölcsönhatások során milyen anyagmennyiségek reagálnak, illetve keletkeznek. A kémiai reakciók mennyiségi leírásában a tömegén kívül szerepet játszanak az energiaváltozások is. A sztöchiometria mennyiségi viszonyait az atomok, molekulák és ionok relatív tömege fejezi ki.

2.4.1. Az abszolút és relatív atomtömeg (A_r)

Az atomok tömegén az atommag és az atomhéj tömegét értjük. Megkülönböztethetünk relatív és abszolút atomtömeget: az abszolút atomtömeg a legkönnyebb elemnél, a hidrogénnél $1,6736 \cdot 10^{-24}$ g, az egyik legnehezebb természetes elemnél, a bizmutnál pedig $3,4703 \cdot 10^{-22}$ g. A rendkívül kis tömegekkel számolni meglehetősen nehéz, ezért e helyett egy önkényes skálát vezettek be az atomok tömegének viszonyítására. A relatív atomtömeget (A_r) megkapjuk, ha az abszolút atomtömeget elosztjuk a ^{12}C szénatom abszolút atomtömegének 1/12-ed részével, az ún. atomi tömegegységgel (ate). 1961 óta a ^{12}C -izotóp tömegének 1/12-ed

részéhez viszonyítják a többi elem tömegét. Valamely elem relatív atomtömege az 1 mól természetes izotóp-összetételű elem tömegének viszonyát jelenti a ^{12}C -izotóp tömegének 1/12-ed részéhez képest. Az elemek atomtömegeit a 3. táblázat mutatja.

6. táblázat. Néhány gyakrabban előforduló kation és anion

KATIONOK					
1 ⁺		2 ⁺		3 ⁺	
hidrogén	H^+	magnézium	Mg^{2+}	alumínium	Al^{3+}
nátrium	Na^+	kalcium	Ca^{2+}	króm	Cr^{3+}
kálium	K^+	vas	Fe^{2+}	vas	Fe^{3+}
ezüst	Ag^+	réz	Cu^{2+}		
ammónium	NH_4^+	ólom	Pb^{2+}		
		cink	Zn^{2+}		
		bárium	Ba^{2+}		
		króm	Cr^{2+}		
		higany (I)	Hg_2^{2+}		
		higany (II)	Hg^{2+}		
ANIONOK					
1 ⁻		2 ⁻		3 ⁻	
fluorid	F^-	karbonát	CO_3^{2-}	foszfát	PO_4^{3-}
klorid	Cl^-	oxid	O^{2-}	arzenát	AsO_4^{3-}
hipoklorit	ClO^-	szulfid	S^{2-}		
klorit	ClO_2^-	szulfit	SO_3^{2-}		
klorát	ClO_3^-	szulfát	SO_4^{2-}		
perklorát	ClO_4^-	kromát	CrO_4^{2-}		
bromid	Br^-	dikromát	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		
jodid	I^-	hidrogén-foszfát	HPO_4^{2-}		
cianid	CN^-				
hidroxid	OH^-				
nitrát	NO_3^-				
nitrit	NO_2^-				
permanganát	MnO_4^-				
hidrogén-karbonát	HCO_3^-				
dihidrogén-foszfát	H_2PO_4^-				

A ^{12}C -re vonatkoztatott atomtömegek meghatározását tömegspektrométerrel lehet elvégezni; ezzel a műszerrel nemcsak az elem atomjainak relatív tömegét lehet meghatározni, hanem az elemen belül az izotópok gyakoriságát is. Az izotópok relatív gyakoriságából és tömegük viszonyából a relatív atomtömeget ki lehet számítani.

2.4.2. Molekulatömeg (M_r)

A **relatív molekulatömeg** jelenti egyrészt a **molekulák tömegének viszonyát a ^{12}C -izotóphoz**, másrészt a **molekula felépítésében részt vevő összes atom relatív atomtömegének összegét**. Meghatározása is ezen az alapon történik: összeadjuk a molekulát felépítő egyes atomok relatív atomtömegeit.

2.4.3. A mól és az Avogadro-állandó

A **mól annyi részecskét tartalmaz, mint ahány szénatom van 0,012 kg tiszta ^{12}C -nuklidban**, tehát a mól $6,022 \cdot 10^{23}$ egységet (atomot, molekulát, iont) tartalmaz. A **$6,022 \cdot 10^{23}$ számot Avogadro-állandónak nevezzük**. Az elem egy mólját tartalmazza az a g-ban kifejezett mennyiség, amely számértékileg egyenlő az illető elem atomtömegével. A vegyület egy mólját tartalmazza az a g-ban kifejezett mennyiség, amely számértékileg egyenlő az illető molekula molekulatömegével.

15,9994 g oxigén $6,022 \cdot 10^{23}$ oxigénatomból áll, 1 mól oxigéngáz $6,022 \cdot 10^{23}$ oxigénmolekulát tartalmaz, tömege 31,9988 g, mivel az oxigénmolekula kétatomos, 2 mól oxigénatom van jelen minden mól oxigénmolekulában. Ionvegyületeknél 1 mól [pl. kálium-bromid (KBr)] $6,022 \cdot 10^{23}$ db pozitív töltésű iont és ugyanennyi negatív töltésű iont tartalmaz.

2.4.4. Tapasztalati képlet

A vegyületek kémiai analízisének eredményét leggyakrabban az egyes alkotóelemek %-os arányában adjuk meg. A %-os összetételből meghatározhatjuk a tapasztalati képletet, ami a vegyületet alkotó elemek atomjainak relatív számát fejezi ki. A tapasztalati képlet tehát egy vegyület sztöchiometrikus összetételét adja meg. A tapasztalati képlet megállapításának első lépése annak meghatározása, hogy a vegyület adott tömegmennyiségében az alkotóelemek atomjainak móljai milyen viszonszámokkal szerepelnek. Az egyes elemek móljainak viszonya az illető elem atomjai számának arányával egyenlő.

2.4.5. Molekulaképlet

A molekulaképlet **a molekulában szereplő elemek atomjainak valódi számát tartalmazza**. Meghatározni a tapasztalati képlet és a molekulatömeg ismeretében

lehetséges. A molekulaképlet segítségével megkülönböztethetünk egymástól két azonos tapasztalati képletű vegyületet is; az acetilénben és a benzolban pl. a szén és a hidrogén aránya ugyanaz; mindkettő általános képlete C_nH_n . Ugyanakkor az acetilénmolekula képlete C_2H_2 , molekulatömege 26,04 atomi tömegegység (ate), a benzol C_6H_6 , molekulatömege 78,11 ate.

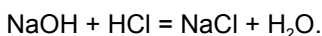
2.4.6. Szerkezeti képlet

A molekula síkban ábrázolt szerkezeti képlete **az atomok molekulán belüli elrendeződését mutatja**. A molekula térbeli ábrázolása valójában térbeli szerkezeti képlet. A molekulaképlet és a szerkezeti képlet sok mindent elárul az illető vegyületről. Pl. a CH_3-COOH (ecetsav) molekulaképlete:

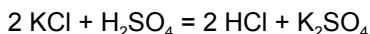
- jelenti egyrészt azt, hogy 60,05 g ecetsav tartalmaz 20,02 g szenet, 32,00 g oxigént és 4,03 g hidrogént,
- jelenti azt, hogy az ecetsav %-os összetétele: 40,00% szén, 53,29% oxigén és 6,71% hidrogén,
- jelenti azt, hogy 1 mól ecetsav tartalmaz 2 mól szénatomot ($1,204 \cdot 10^{24}$ C atom), 2 mól oxigénatomot ($1,204 \cdot 10^{24}$ O atom) és 4 mól hidrogénatomot ($2,409 \cdot 10^{24}$ H atom).

2.4.7. Reakcióegyenletek

A kémiai folyamatokat **kémiai egyenletekkel írjuk fel**, tehát a kémiai egyenletek vagy **reakcióegyenletek** tulajdonképpen a kémiai reakciók rövidített jelölései. A NaOH és a HCl konyhasó és víz képződése közben reagál egymással a következő egyenlet szerint:



Ez az egyenlet tartalmazza a kiindulási anyagok (NaOH, HCl), valamint a végtermékek (NaCl, H_2O) minőségét és mennyiségét kifejező képleteit. Az egyenlőségjel azt mutatja, hogy az attól jobbra és balra álló, kiinduló és végtermékek tömegének összege azonos (a tömegmegmaradás törvénye), ezen túlmenően az egyenlet mindkét oldalán az atomok számának is azonosnak kell lenni. A képletek elé írt együtthatóval jelöljük, hogy a folyamat során az egyes anyagokból relatíve mekkora anyagmennyiség szerepel. Pl.:



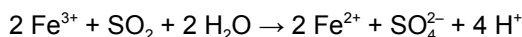
Ebben az esetben 2 mól KCl fog reagálni 1 mól H_2SO_4 -val, miközben 2 mól HCl és 1 mól K_2SO_4 keletkezik. Az együtthatók beírását a reakcióegyenletbe az egyenlet rendezésének hívjuk. Egyenlőségjel helyett az egyenletekben gyakran

nyilat használunk a tökéletesen lejártszódó reakciók kifejezésére, amely megadja a reakció lefolyásának irányát is ($A + B \rightarrow C + D$).

Minden esetben nyilat alkalmazunk akkor, ha az átalakulásokat nem minden részletében adjuk meg, vagy nem lehet azokat szigorú pontossággal megfogalmazni. A megfordítható reakciók esetében egyenlőségjel vagy nyíl helyett két vízszintes, egymással szembe irányított nyilat használunk. Pl.:



A felső nyíl itt minden esetben a képződési, az alsó nyíl a visszaalakulási reakció irányát adja meg. Az ioneqyenletekben ezen kívül még az egyenlet két oldalán az iontöltések algebrai összegének is meg kell egyeznie. Pl.:

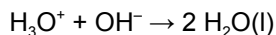
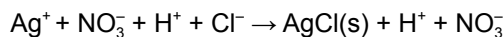


A reakcióegyenletekben gyakran feltüntetjük a részt vevő anyagok halmazállapotát is: g (gáz), l (folyékony), s (szilárd), aq (vizes oldat).

A reakcióegyenlet kémiai információi a nitrogén és a hidrogén ammóniává történő átalakulása során az alábbiak:

N₂ (g)	+	3 H₂ (g)	→	2 NH₃ (g)
nitrogén		hidrogén		ammónia
1 molekula N ₂		3 molekula H ₂		2 molekula NH ₃
1 mol N ₂		3 mol H ₂		2 mol NH ₃
28,01 ate N ₂		6,05 ate H ₂		34,06 ate NH ₃
28,01 g N ₂		6,05 g H ₂		34,06 g NH ₃
1 térfogat N ₂		3 térfogat H ₂		2 térfogat NH ₃

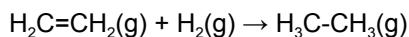
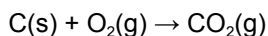
További példák az ioneqyenletek segítségével felírt reakciókra:



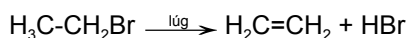
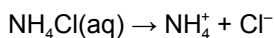
2.4.8. A kémiai reakciók alapvető típusai

A kémiai reakció az elemek megmaradása mellett végbemenő valamennyi, anyagi átalakuláshoz vezető, elemek és vegyületek közötti kölcsönhatásnak a gyűjtőfogalma. A kémiai reakciók alapvető típusai az alábbiak:

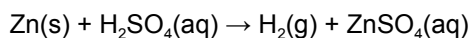
- **egyesülés** esetében két vagy több reagáló anyagból egyetlen termék keletkezik (addíció, polimerizáció stb.):



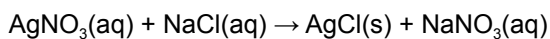
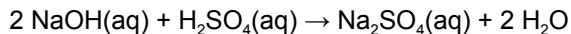
- **bomlásnál** a reagáló anyag két vagy több molekulára (atomra, ionra) disszociál (elektrolitos és termikus disszociáció, elimináció):



- **helyettesítés** esetén a hasonló jellemű alkotórészek egymást helyettesítik a vegyületben, pl.:



- **cserebomlás** esetén a reagáló anyagok, vegyületek hasonló jellemű alkotórészei kicserélődnek (csapadékképződés, közömbösítés stb.), pl.:



3. fejezet

Az atomok elektronszerkezete és a periódusos rendszer

3.1. A kvantumelmélet alapjai

3.1.1. A fény hullámtermészete

A **fény** az energiának olyan formája, amely **hullámként terjed**, de az anyaggal való kölcsönhatásaiban **részecsketulajdonságokat is hordoz**. A fény sebessége (c), a hullámhossz (λ) és a frekvencia (ν) között az összefüggés az alábbi:

$$c = \lambda \cdot \nu,$$

ahol: λ = a hullámhossz, a hullám két egymás után következő, azonos fázisú pontjai közötti távolság,

– ν = az adott ponton másodpercenként áthaladó hullámok száma,

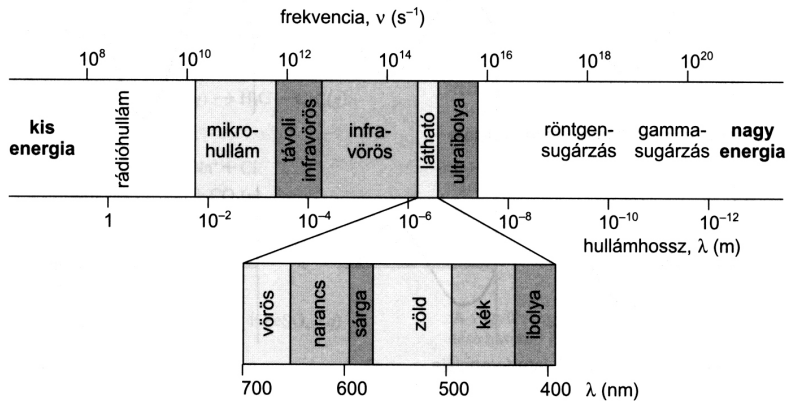
– $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, a fény sebessége.

Max Planck az izzó szilárd testek fénykibocsátását tanulmányozva megállapította, hogy az energia diszkrét mennyiségben, ún. **kvantumokban** emittálódik:

$$E = h \cdot \nu,$$

ahol a kibocsátott fény frekvenciája ν -vel, és energiája E -vel egyenlő, a h arányossági tényező a Planck-féle állandó, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J · s.

Einstein a fotoelektromos hatást tanulmányozva arra a meggyőződésre jutott, hogy Planck hipotézise fordítva is igaz; vagyis **a fényt az anyagok nemcsak kvantumokban sugározzák ki, hanem kvantumokban is nyelik el**. Kézenfekvő volt tehát a gondolat, hogy a fény kvantumos energiacsomagokat, ún. fotonokat hordoz, vagyis ilyen értelemben részecske jellegű. Compton volt az, akinek munkássága során a fotonok létezése beigazolódott. Tehát Einstein általánosította a kvantumelméletet, mely szerint **az elektromágneses sugárzások mindegyike hullámnak tekinthető, és az anyaggal való kölcsönhatása során: $E = h \cdot \nu$ energiakvantumot képvisel**.



2. ábra. Az elektromágneses spektrum

A fény energiáját hordozó részecske tehát a foton, melynek energiája a fény hullámhosszának vagy frekvenciájának ismeretében kiszámítható. A látható fény fotonjai az elektromágneses sugárzások igen szűk tartományát jelentik. A kis energiájú sugárzásoktól a nagy energiájú sugárzások felé az alábbi spektrumokat tudjuk megkülönböztetni: rádióhullámok, mikrohullámok, látható fény, ultraibolya sugárzás, röntgensugárzás és γ -sugárzás (2. ábra).

A látható tartományon belül legkisebb energiával bír a vörös, legnagyobb az ultraibolya színeknek megfelelő sugárzás. A kettő között helyezkedik el a narancs, a sárga, a zöld és a kék színeknek megfelelő sugárzás.

3.1.2. Az elektronhullámok és kvantummechanika

De Broglie 1924-ben megállapította, hogy a fényhez hasonlóan az elektronnak a részecskékre jellemző tulajdonságok mellett van hullámokra jellemző tulajdonsága is. Az u -sebességű és m -tömegű elektron hullámhosszát de Broglie elmélete szerint a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u} .$$

A kvantummechanika az atomok szerkezetének leírásában azt a tényt használja fel, hogy minden részecskéhez hullámsajátság is tartozik, így az elektronok mozgása a hullám terjedésével jár együtt. Az elektron hullámtermészetét igazoló kísérleteket 1927-ben publikálta Davisson és Germer.

Ma már teljesen nyilvánvaló, hogy a **mikrovilágban teljesen más törvényszerűségek uralkodnak**, mint amelyeket a klasszikus fizika keretei között megismertünk. Ennek megfelelően a kvantummechanika is a hétköznapi

logikánktól merőben eltérő gondolkodásmódot kíván. Jól demonstrálja ezt, hogy a kvantummechanika az atom szerkezetének leírásakor felhasználja azt, hogy az elektron hullámsajátságokkal is bír, így mozgása hullám terjedésével is együtt jár. Schrödinger **hullámegyenlettel írja le az atomokban lévő elektronokkal kapcsolatos jelenségeket**. Heisenberg 1927-ben kimutatta, hogy **az elektron helyzetéről és impulzusáról nem adható egyidejűleg tetszés szerinti pontosságú adat**. Ha ugyanis valamely x helykoordináta meghatározásának hibája Δx , az impulzusmeghatározásé pedig Δp , akkor

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2,$$

mely a hely- és impulzusmeghatározás bizonytalanságát tükrözi (Heisenberg-féle határozatlansági elv).

3.2. Színképek

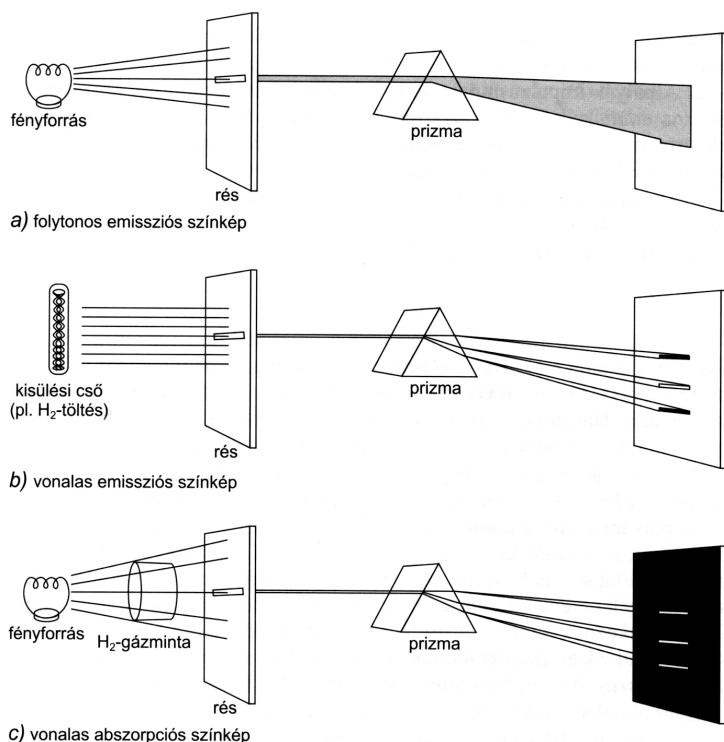
3.2.1. Emissziós és abszorpciós színképek

Az atommagot körülvevő elektronburokról az **emissziós és az abszorpciós színképek** adnak felvilágosítást. **Emissziós atomszínképet** úgy kapunk, hogy az atomokat megfelelő energiával gerjesztett állapotba hozzuk, majd a kibocsátott, emittált, elektromágneses sugárzás intenzitását ábrázoljuk a hullámhossz (λ) vagy a frekvencia (ν) függvényében. Ha az energiaközlés csak a viszonylag könnyebben gerjeszthető, külső héjakon lévő elektronokat érinti, az emittált sugárzás látható vagy ultraibolya fény kibocsátását jelenti (800-400 nm, ill. 400-30 nm), azaz az ún. **optikai színképet** kapjuk. Megfelelően nagy energiaközlés esetén viszont **a belső héjakon mennek végbe változások**, melynek eredményeként röntgensugár (5-0,01 nm) emittálódik. Az emissziós (és abszorpciós) színképek ugyanannyira jellemzőek a különböző elemek atomjaira, mint az emberekre azok ujjlenyomata.

1815-ben Fraunhofer felfigyelt arra, hogy a Nap folytonos színképéből bizonyos hullámhossznak megfelelő vonalak hiányoznak, s így egyfajta negatív színkép jön létre, mely a folytonos színkép sötét vonalaként jelentkezik. Ennek magyarázata, hogy a Nap fehéren izzó belsejéből távozó fény alacsonyabb hőmérsékletű gáztérrel találkozik, majd az abban lévő nem gerjesztett atomokban elnyelődik. Az így bekövetkező fényabszorpció tulajdonképpen egy rezonanciajelenség, mivel **az atomok pontosan ugyanakkora hullámhosszúságú sugarakat nyelnek el, mint amelyeket gerjesztett állapotban maguk is kisugároznak**. Az abszorpciós spektrum tehát, az emissziós színképhez hasonlóan, szorosan összefügg az atom kémiai minőségével, s így anyagvizsgálat céljára szintén használható.

3.2.2. Atom- és molekulaszínképek

Az emissziós spektrumok izzó gázatomok esetében egymástól többé-kevésbé jól elkülönülő vonalakkól álló, ún. vonalas színképek, míg az izzó gázmolekulák sok vonalból álló ún. **sávós színképet adnak**, melyekben az egyes vonalak sávokban csoportosulnak (3. ábra). Az **izzó szilárd anyagok, folyadékok és nagynyomású gázok színképe** viszont **folytonos**. A színképek természetesen nem értékelhetők akkor, ha azokon a vonalak nem különülnek el egymástól (pl. több elem, azaz több vonalas spektrum együttes jelenléte). Erre való tekintettel a spektrométereknek mindig fontos részét képezi valamilyen monokromátor (prizma vagy optikai rács), mely a hullámhossz szerinti felbontást biztosítja.



3. ábra. Folytonos és vonalas színképek

3.3. A hidrogénatom Bohr-féle atommodellje

A Bohr-féle atommodellt megelőzően Rutherford kidolgozott egy olyan elképzelést az atom szerkezetéről, mely szerint az atom a bolygórendszerhez hasonló, vagyis az elektronok a mag körül keringenek, és az elektrosztatikus vonzóerő tart egyensúlyt a centrifugális erővel. Az elképzelés alapvetően tévesnek bizonyult, s ez önmagában is felhívta a figyelmet arra, hogy a mikrovilág tényeit nem lehet a klasszikus fizika törvényei alapján értelmezni.

Niels **Bohr** dán fizikus 1913-ban Planck kvantumhipotézisének és az Einstein-féle ekvivalenciaelvnek a felhasználásával próbálta kiküszöbölni a Rutherford-féle modell ellentmondásait. Olyan atommodellt dolgozott ki, mellyel meghatározható a hidrogénatom színeképének szerkezete. Elképzelése teljesen új atomszerkezet-felfogáshoz vezetett, mely **három posztulátumra épül**:

- Az elektron az atommag körül csak meghatározott sugarú körpályán keringhet, és csak azok a pályák megengedettek az elektron számára, ahol az elektronimpulzus momentuma (mur) egyenlő $h/2 \pi$ egész számú többszörösével:

$$(mur) = n \cdot h/2 \pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Az **elektronpályák** tehát **meghatározott energianívót képviselnek, kvantáltak** (kvantumpályák). Az $n = 1$ jelenti az első, a maghoz legközelebbi pályát.

- Az adott pályán lévő elektronok energiája meghatározott; amíg az elektron a pályán tartózkodik, nem sugároz, és nem nyel el energiát; **a kvantumpályákon az elektron sugárzás nélkül kering.**
- Az egyik kvantumpályáról a másikra történő átmenetnél **az elektron által elnyelt vagy kisugárzott energia egyenlő a két pálya közötti energiakülönbséggel.** Fényenergia esetében:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu.$$

Ha az elektron magasabb energiaállapotból (E_2) alacsonyabbra (E_1) kerül, akkor az összefüggés az emittált foton frekvenciáját mutatja. Gerjesztéskor ν frekvenciájú foton elnyelésével az elektron magasabb (E_2) energiaállapotba kerül.

Bohr elmélete segítségével a hidrogén színeképvonalai értelmezhetők. Gerjesztéskor az elektron magasabb energiájú pályára kerül, alacsonyabb energiájú pályára visszatérve pedig fotont bocsát ki. A foton energiája egyenlő a két kvantumpálya energiakülönbségével. Az alapállapotba ($n = 1$) a visszatérés történhet lépésenként, ill. egyszerre; ennek következtében **többféle energiájú foton keletkezik.** A vonalas színeképsorozat a távolabbi kvantumpályák és az adott n értékű kvantumpálya közötti különbségnek felel meg. Az n egész számot **kvantumszámnak** hívjuk. Bohr elmélete csak az ún. „hidrogénszerű atomokra”

alkalmazható, nem tudja azonban magyarázni a többelektronos atomok spektrumát és a színképvonalak felhasadását mágneses térben. Ennek ellenére, különböző elhanyagolásokkal, a komplikáltabb atomokról is dolgoztak ki részletes modelleket. Ezek közös sajátsága az volt, hogy **az atommagban éppen annyi pozitív töltésű proton helyezkedik el, mint amennyi a rendszám, és ugyanannyi negatív töltésű elektron kering a mag körül különböző távolságokban**, hogy az elektrosztatikus egyensúly megmaradjon.

3.4. A kvantummechanikai atommodell

Az elektron hullámtermészetének felismerését követően dolgozták ki a **kvantummechanikai atommodellt**. A hullámtermészet következtében az elektront térbeli állóhullámnak tekintjük a Bohr-féle kvantumpályákon. A Schrödinger-egyenletben lévő hullámfüggvény, mely pontosan leírja a hidrogénatom színképvonalainak helyzetét és intenzitását, megadja, hogy az elektron milyen valószínűséggel található a tér meghatározott helyén. A Bohr-féle atomelmélettel szemben csak az **elektron tartózkodási valószínűségére tesz megállapítást**, vagyis statisztikai jellegű. A kvantummechanikai atommodell legfontosabb megállapításai:

- az atomokban az elektronok energiája meghatározott, kvantált,
- a kvantált energiaállapot az elektron hullámtermészetének a következménye,
- a Heisenberg-féle bizonytalansági elv szerint az elektron térbeli helyzete és impulzusa nem határozható meg tetszés szerinti pontossággal,
- csak az elektron legvalószínűbb térbeli tartózkodási helye adható meg az atommag környezetében; a különböző energiájú elektronok eltérő tartózkodási valószínűséggel jellemezhetők, melyek az elektronok pályáinak, az **atomorbitáloknak** tekinthetők.

3.4.1. Kvantumszámok

Az atomokban található **minden elektron négy kvantumszámmal írható le**, melyek meghatározzák az elektron összes tulajdonságát, tehát energiáját, térbeli elhelyezkedését és a többi elektronnal való kölcsönhatását.

A **főkvantumszám (n)** a főhétben határozza meg az elektron energiáját. A főkvantumszám majdnem egyezik a Bohr-féle atommodell kvantált energiaszintjeinek sorszámával. Ha az elektron közelebb helyezkedik el az atommaghoz, akkor n értéke is és az elektron energiája is kisebb. A főkvantumszám lehetséges értékei $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. (Maximális értéke az ismert elemek alapállapotában $n = 7$.)

A **mellékkvantumszám (l)** az elektron impulzusmomentumát adja meg. Kvantált értékeit a főkvantumszám határozza meg; értéke mindig eggyel kisebb, mint a főkvantumszámé ($l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6; n-1$). A mellékkvantumszám a főhéjon belüli alhéjak számát, ill. energiáját írja le. Az alhéjakat betűvel is jelölhetjük:

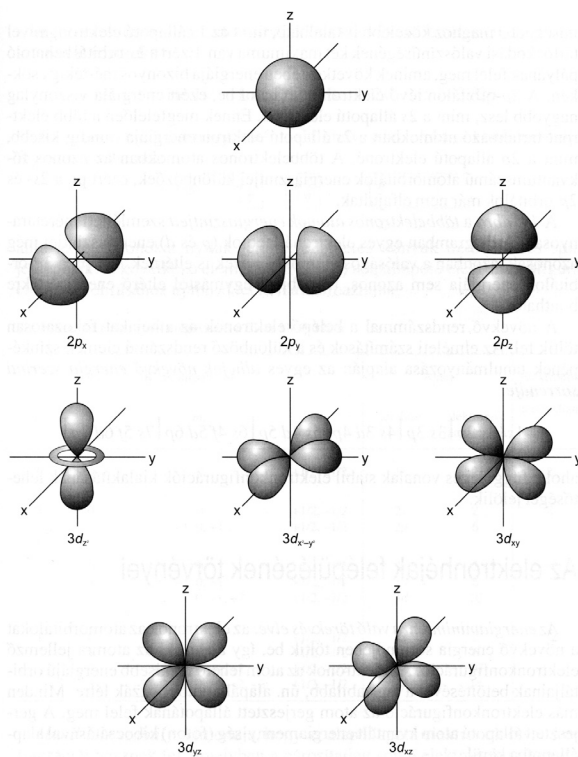
s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Az atomokban lévő elektron energiaállapotát a fő- és a mellékkvantumszám együttesen határozza meg.

A **mágneses kvantumszám** (m_l) az elektron impulzusmomentumának térbeli irányítottságát határozza meg valamely koordináta-rendszerhez viszonyítva. A mágneses kvantumszám értékei $m_l = -1, 0, +1$.

A **spinkvantumszám** (m_s) az elektron saját momentumát jelöli. Lehetséges értékei ($m_s = +1/2, -1/2$) nem egész számok; különbségük azonban már egész szám. A spin az elektron olyan alapvető sajátossága, amely az elektron térbeli mozgásából adódó impulzusmomentumot csökkenteni ($-1/2$) vagy növelni ($+1/2$) képes.

3.4.2. Atomorbitálok

A hidrogénatom egyetlen elektronja esetében az elektron tartózkodási valószínűségét az s és p állapotú atomorbitálokön ábrázolni lehet. Az 1s elektron tartózkodási valószínűsége a magtól 0,053 nm távolságra a legnagyobb, ami megfelel



4. ábra. Az s, p és d állapotú atomorbitálok

a Bohr-féle ($n = 1$) körpálya sugarának. A 2s elektron egy maghoz közelebbi és távolabbi maximumot mutat, és van egy olyan pont, ahol az elektron tartózkodási valószínűsége 0. Az **s állapotú elektronok orbitáljai gömb alakúak**, a **p orbitálok** esetén az m_l kvantumszámnak 3 értéke ($-1, 0$ és $+1$) lehet, ezért **három különböző térbeli eloszlás** képzelhető el a 2p elektronra. Az ötféle **d orbitál** az m_l kvantumszám ötféle értékének ($-2, -1, 0, +1, +2$) felel meg (4. ábra). A hidrogénatom különböző atomorbitáljainak energiaszintjét az emissziós spektrumból lehet meghatározni; az 1s (alapállapotú) elektron energiája a legkisebb, míg a gerjesztett állapotok energiaszintjei az azonos főkvantumszámú orbitálokon a hidrogén esetében azonosak.

3.5. Elektronszerkezet többelektronos atomoknál

3.5.1. Az elektronthéjak energiaszintje

A két vagy több elektront tartalmazó atomok energianívó-diagramja már bonyolult. Az elektron valószínűség-eloszlását az atommag növekvő pozitív töltése módosítja; az elektronnal töltött atomorbitálok pedig negatív töltésű árnyékoló ernyőként hatnak az atommag és a külső pályákon lévő elektronok között. Az elektronok tartózkodási valószínűségét elemezve megállapítható, hogy a 2s atomorbitálon tartózkodó elektron nagyobb valószínűséggel található a magtól távolabb, mint az 1s pálya elektronja. Ugyanakkor a 2s orbitálon lévő elektron kis valószínűséggel a maghoz közelebb is található, mint az 1s alapállapotú elektron, mivel két maximuma van tartózkodási valószínűségének. **A növekvő rendszám-mal beépülő elektronok az alhéjakat folyamatosan töltik fel**; az alhéjak növekvő energia szerinti sorrendje a következő: 1s, 2s 2p, 3s 3p, 4s 3d 4p, 5s 4d 5p, 6s 4f 5d 6p, 7s 5f 6d 7p; ahol a vesszők a stabil elektronkonfigurációk kialakításának lehetőségét jelölik.

3.5.2. Az elektronthéjak beépülésének törvényei

Az **elektronok az atomorbitálokat növekvő energia sorrendjében töltik be**, melynek következtében kialakul az atomokra jellemző elektronkonfiguráció. Ezt a törvényszerűséget az energiaminimumra törekvés elvének hívjuk. Az elektronok az atom lehető legkisebb energiájú pályáinak betöltésével a legstabilabb alapállapotot hozzák létre. Minden más elektronkonfiguráció gerjesztett állapotnak felel meg, melyből energia (foton) kibocsátásával az atom elemi állapotba kerül vissza.

A Pauli-féle tilalmi elv szerint **egy atomon belül nem lehet két olyan elektron, amelyek kvantumszámai azonosak**. Az atomon belüli elektronokra

jellemző kvantumszámok közül legalább az egyik eltér a többitől. Az atomszínképek tanulmányozása alapján felismert elv azt is jelenti, hogy mivel a színképvonal diszkrét energiaszinteket jelöl, **egy atomon belül két azonos energiájú elektron nem létezhet**. A Pauli-féle tilalmi elv segítségével meghatározhatjuk az egyes **főhéjakban és alhéjakban lévő elektronok maximális számát**. Így pl. az 1-es főkvantumszámú elektronhéjon 2 elektron, a 2-es főkvantumszámú elektronhéjon 8 elektron, a 3-as főkvantumszámú elektronhéjon 18 elektron, a 4-es főkvantumszámú elektronhéjon pedig 32 elektron foglalhat helyet.

A fenti elvek alkalmazásával a hidrogénatom alapállapotban 1 elektront tartalmaz az 1s elektronpályán. A hélium 2 elektronja is az 1s elektronpályán helyezkedik el, de a Pauli-féle tilalmi elv értelmében a párosított elektronok ellentétes spinűek; a két elektron csak a spinkvantumszámban különbözik. A lítium 3 elektronja közül 2 az 1s orbitálon, míg a 3. elektron a 2s orbitálon található. Az elemek alapállapotú elektronkonfigurációit növekvő energia sorrendjében a megadott alhéjak és az elektronok számával írhatjuk le (7. táblázat).

A Hund-féle szabály szerint az elektronok a p-, d- és f-alhéjak orbitáljait egyenként töltik be párosítatlan spinnel mindaddig, amíg az alhéj félig fel nem töltődik. Ennek megfelelően ezek az alhéjak csak 3, 5 vagy 7 elektron beépülése után alakíthatnak ki párosított spinű elektronpárokat; **a párosítatlan elektronok száma mindig maximális**, ezért a Hund-féle szabályt néha a maximális multiplicitás elvének is nevezzük.

7. táblázat. Az elemek elektronkonfigurációja

Z	Elem	Konfiguráció	Z	Elem	Konfiguráció
1	H	1s ¹	56	Ba	[Xe]6s ²
2	He	1s ²	57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²
3	Li	[He]2s ¹	58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
4	Be	[He]2s ²	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²
5	B	[He]2s ² 2p ¹	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²
6	C	[He]2s ² 2p ²	61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²
7	N	[He]2s ² 2p ³	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²
11	Na	[Ne]3s ¹	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
12	Mg	[Ne]3s ²	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
13	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²

54 ■ 3. Az atomok elektronszerkezete és a periódusos rendszer

Z	Elem	Konfiguráció	Z	Elem	Konfiguráció
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	72	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	73	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
19	K	[Ar]4s ¹	74	W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
20	Ca	[Ar]4s ²	75	Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
21	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	76	Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	77	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	78	Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	79	Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	80	Hg	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	81	Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	82	Pb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	83	Bi	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	84	Po	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	85	At	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	86	Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	87	Fr	[Rn]7s ¹
33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	88	Ra	[Rn]7s ²
34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	89	Ac	[Rn]6d ¹ 7s ²
35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	90	Th	[Rn]6d ² 7s ²
36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	91	Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²
37	Rb	[Kr]5s ¹	92	U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
38	Sr	[Kr]5s ²	93	Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
39	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	94	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²
40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²
41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	96	Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	97	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²
43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	98	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	99	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	100	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²
46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	101	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²
47	Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	102	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
48	Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	103	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
49	In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	104	Unq	[Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²
50	Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	105	-	[Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²
51	Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	106	-	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²
52	Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	107	-	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²

Z	Elem	Konfiguráció	Z	Elem	Konfiguráció
53	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	108		[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²
54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	109	-	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²
55	Cs	[Xe]6s ¹			

3.6. Az elemek periódusos rendszere

Az elemek természetes osztályozását elektronszerkezetük alapján periódusos rendszernek hívjuk. A rendszerben minden egyes elem helye azáltal meghatározott, hogy elektronburkának felépítésében jellemző, de mégis különböző tulajdonságai vannak vízszintes és függőleges szomszédaival. Elnevezését Meyer-től és Mengyelejev-től kapta, akik egymástól függetlenül majdnem egy időben állították fel az ún. **periódusos rendszert**. Ebben a rendszerben **az atomok növekvő rendszám szerint vízszintes periódusokban és függőleges oszlopokban helyezkednek el**. A külső elektronkonfiguráció alapján beszélhetünk az s-mező elemeiről, melyek közé az alkálifémek és alkáliföldfémek tartoznak; a p-mező elemeiről, melyek közé a bór-csoport, a szén-csoport, nitrogén-csoport, az oxigén-csoport, a halogének és a nemesgázok tartoznak; a d-mező elemeiről, melyek közé az átmenetifémek tartoznak; és az f-mező elemeiről, melyek közé a lantanoidák és aktinoidák tartoznak. Az s- és a p-mező elemei alkotják a főcsoportokat, a d-mező elemei pedig a mellékcsoportokat (8. táblázat).

A külső elektronkonfiguráció segítségével magyarázható az azonos oszlopokba tartozó elemek rokonsága. Így pl. az alkálifémek hasonló kémiai tulajdonságai az azonos külső elektronkonfigurációnak (ns¹) köszönhetők. A főcsoport elemeinek külső héján lévő elektronok az atomok kémiai kötéseinek kialakításában vesznek részt, ezért ezeket vegyértékelektronoknak is nevezzük.

Az átmenetifémeknél a 4. periódussal kezdődik meg a 3d-alhéj feltöltődése, a 6. periódusban kezdődik meg a 4f-alhéj feltöltődése; az ide tartozó 14 elemet hívjuk lantanoidáknak. A 7. periódus 5f-alhéjának kiépülésével jön létre az aktinoidák 14 eleme. A lantanoidák és az aktinoidák kémiai sajátosságai a periódusos rendszerben elfoglalt oszlopok ellenére azért nagyon hasonlóak, mert külső elektronkonfigurációjuk teljesen azonos (n-1)s²(n-1)p⁶ns², ahol n = 6 a lantanoidákra, és n = 7 az aktinoidákra.

8. táblázat. Az elemek periódusos rendszere

Perió- dus	s-mező		d-mező										p-mező		VIII A	
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	¹ H 1s ¹										³ B 2s ² 2p ¹	⁶ C 2s ² 2p ²	⁷ N 2s ² 2p ³	⁸ O 2s ² 2p ⁴	⁹ F 2s ² 2p ⁵	¹⁰ Ne 2s ² 2p ⁶
2	³ Li 2s ¹	⁴ Be 2s ²									¹¹ Na 3s ¹	¹⁴ Si 3s ² 3p ²	¹⁵ P 3s ² 3p ³	¹⁶ S 3s ² 3p ⁴	¹⁷ Cl 3s ² 3p ⁵	¹⁸ Ar 3s ² 3p ⁶
3	¹¹ Na 3s ¹	¹² Mg 3s ²									¹³ Al 3s ² 3p ¹	¹⁶ Si 3s ² 3p ²	¹⁵ P 3s ² 3p ³	¹⁶ S 3s ² 3p ⁴	¹⁷ Cl 3s ² 3p ⁵	¹⁸ Ar 3s ² 3p ⁶
4	¹⁹ K 4s ¹	²⁰ Ca 4s ²	²¹ Sc 3d ¹ 4s ²	²² Ti 3d ² 4s ²	²³ V 3d ³ 4s ²	²⁴ Cr 3d ⁵ 4s ¹	²⁵ Mn 3d ⁵ 4s ²	²⁶ Fe 3d ⁶ 4s ²	²⁷ Co 3d ⁷ 4s ²	²⁸ Ni 3d ⁸ 4s ²	²⁹ Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	³⁰ Zn 3d ¹⁰ 4s ²	³¹ Ga 3d ¹⁰ 4s ²	³² Ge 3d ¹⁰ 4s ²	³³ As 3d ¹⁰ 4s ²	³⁴ Se 3d ¹⁰ 4s ²
5	³⁷ Rb 5s ¹	³⁸ Sr 5s ²	³⁹ Y 4d ¹ 5s ²	⁴⁰ Zr 4d ² 5s ²	⁴¹ Nb 4d ⁴ 5s ¹	⁴² Mo 4d ⁵ 5s ¹	⁴³ Tc 4d ⁵ 5s ²	⁴⁴ Ru 4d ⁷ 5s ¹	⁴⁵ Rh 4d ⁸ 5s ¹	⁴⁶ Pd 4d ¹⁰ 5s ⁰	⁴⁷ Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	⁴⁸ Cd 4d ¹⁰ 5s ²	⁴⁹ In 4d ¹⁰ 5s ²	⁵⁰ Sn 4d ¹⁰ 5s ²	⁵¹ Sb 4d ¹⁰ 5s ²	⁵² Te 4d ¹⁰ 5s ²
6	⁵⁵ Cs 6s ¹	⁵⁶ Ba 6s ²	⁵⁷ La ^x 5d ¹ 6s ²	⁷² Hf 4f ¹⁴ 5d ²	⁷³ Ta 4f ¹⁴ 5d ³	⁷⁴ W 4f ¹⁴ 5d ⁴	⁷⁵ Re 4f ¹⁴ 5d ⁵	⁷⁶ Os 4f ¹⁴ 5d ⁶	⁷⁷ Ir 4f ¹⁴ 5d ⁷	⁷⁸ Pt 4f ¹⁴ 5d ⁹	⁷⁹ Au 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	⁸⁰ Hg 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	⁸¹ Tl 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	⁸² Pb 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	⁸³ Bi 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	⁸⁴ Po 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
7	⁸⁷ Fr 7s ¹	⁸⁸ Ra 7s ²	⁸⁹ Ac [*] 6d ¹ 7s ²	¹⁰⁴ Unq 6d ¹ 7s ²												
*Lanta- noidák	⁵⁸ Ce 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	⁵⁹ Pr 4f ³ 6s ²	⁶⁰ Nd 4f ⁴ 6s ²	⁶¹ Pm 4f ⁵ 6s ²	⁶² Sm 4f ⁶ 6s ²	⁶³ Eu 4f ⁷ 6s ²	⁶⁴ Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	⁶⁵ Tb 4f ⁹ 6s ²	⁶⁶ Dy 4f ¹⁰ 6s ²	⁶⁷ Ho 4f ¹¹ 6s ²	⁶⁸ Er 4f ¹² 6s ²	⁶⁹ Tm 4f ¹³ 6s ²	⁷⁰ Yb 4f ¹⁴ 6s ²	⁷¹ Lu 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		
*Aktinoi- dák	⁹⁰ Th 6d ² 7s ²	⁹¹ Pa 5f ² 6d ¹ 7s ²	⁹² U 5f ³ 6d ¹ 7s ²	⁹³ Np 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	⁹⁴ Pu 5f ⁶ 7s ²	⁹⁵ Am 5f ⁷ 7s ²	⁹⁶ Cm 5f ⁶ 7s ²	⁹⁷ Bk 5f ⁹ 7s ²	⁹⁸ Cf 5f ¹⁰ 7s ²	⁹⁹ Es 5f ¹¹ 7s ²	¹⁰⁰ Fm 5f ¹² 7s ²	¹⁰¹ Md 5f ¹³ 7s ²	¹⁰² No 5f ¹⁴ 7s ²	¹⁰³ Lr 5f ¹⁴ 7s ²		

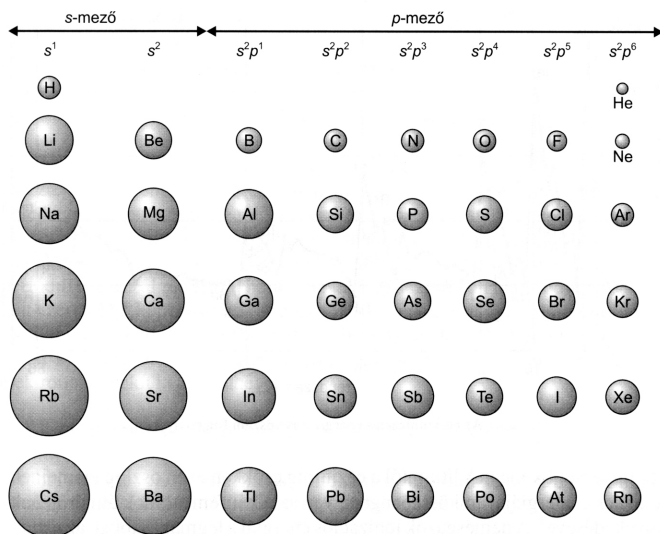
3.6.1. Fémek, félvezetők és nemfémek

Az elemeket fizikai és kémiai sajátásaik alapján csoportosíthatjuk fémekre, félvezetőkre és nemfémekre. **A fémek** legjellemzőbb sajátása a jó elektromos és hővezető képesség, a fémes szín és a szilárd halmazállapot (ez utóbbi alól kivétel a szobahőmérsékleten cseppfolyós higany és gallium). **A félvezetők a fémekre és a nemfémekre jellemző tulajdonságokat egyaránt mutatnak**; kémiai tulajdonságaikban a nemfémekre, fizikai tulajdonságaikban inkább a fémekre hasonlítanak. **A nemfémek**, a szobahőmérsékleten cseppfolyós bróm és a szilárd szén, foszfor, kén és jód kivételével gázhalmazállapotúak, az elektromos áramot nem vezetik, így szigetelőknak tekinthetők.

Az atomok elektronkonfigurációja periodikus változást mutat a növekvő rendszám következtében, mely az elemek fizikai és kémiai tulajdonságainak periodikus jellegét is okozza. Ennek megfelelően a növekvő rendszám szerint elrendezett elemek fizikai és kémiai tulajdonságai periodikusan változnak.

3.6.2. Az atomok mérete

Az atomok méretét a magtöltés és az elektronkonfiguráció határozza meg. Egy perióduson belül a rendszám növekedésével csökken az atomátmérő, ami egyrészt annak tulajdonítható, hogy az újonnan belépő s-elektronok a lezárt héjak atompályáin belülre kerülnek, másrészt **a megnövekedett magtöltés a külső elektronhéj összehúzóódását okozza**. A periódusos rendszer oszlopaiban a méret



5. ábra. Az s- és p-mező atomjai átmérőjének változása a periódusos rendszerben

a növekvő rendszámmal nő, melynek az a magyarázata, hogy a külső orbitálok azonos típusúak, és a rendszám növekedésével egyre több elektronháj tartozik az atomhoz (5. ábra).

Ionok esetében a növekvő magtöltés adott számú elektron esetében nagyobb vonzóerőt fejt ki az elektronokra, ezért a méret csökken. Azonos magtöltés esetén növelve az elektronok számát, növekszik az elektronok közötti taszítás, ezért a méret is nagyobb lesz. A pozitív ionok mindig kisebbek, mint az ugyanannyi elektront tartalmazó semleges atomok, a negatív ionok pedig nagyobbak az ugyanakkora töltésű semleges atomoknál.

3.6.3. Az ionizációs energia

Ionizációs energiának, pontosabban első **ionizációs energiának** (E_i) nevezzük azt az energiát, ami ahhoz szükséges, hogy **egy gázállapotú atomból egy elektront eltávolítsunk kation keletkezése közben**. Az elektron eltávolításához szükséges energiabefektetés mértékét 1 mól anyagmennyiségre vonatkoztatjuk (egysége: kJ/mol). A második elektron eltávolításához az ionból már lényegesen nagyobb energiára van szükség, a további elektronok eltávolításához pedig igen nagy energiákat kell befektetni. Az alumínium esetében az első ionizációs energia 578 kJ/mol, a második elektron eltávolításához 1817 kJ/mol energiát, a harmadik elektron eltávolításához pedig 2745 kJ/mol energiát kell befektetni. Az elemek első ionizációs energiája is periodikusan változik a periódusos rendszerben elfoglalt hely függvényében. A legkisebb ionizációs energiával az alkálifémek rendelkeznek, mely a lítiumtól a céziumig csökken, összhangban az alkálifématomok átmérőjének növekedésével. Az ns^2np^6 elektronkonfiguráció következtében a nemesgázok ionizációs energiái a legnagyobbak. Egy periódus mentén haladva a rendszám növekedésével nő az első ionizációs energia.

3.6.4. Elektronaffinitás

Az **elektronaffinitás** (E_{aff}) az az energia, ami **1 mól gázállapotú atom negatív ionná való átalakítását kíséri**. Az anionok képződése atomokból általában energia felszabadulással jár; 1 mól klóratom kloridionná történő átalakulása során pl. 349 kJ/mol energia szabadul fel. Néhány esetben az elektronaffinitás pozitív is lehet; pl. 1 mól magnézium negatív magnéziumionná történő átalakításához $E_{\text{aff}} = 230$ kJ/mol energiát kell befektetni.

Az elemek elektronaffinitása a rendszám függvényében periodikusan változik; a halogének elektronaffinitása a legnegatívabb érték, mivel a keletkezett egyszerűen negatív töltésű anionok elérik a nemesgáz-konfigurációt. Az egyes elemek közötti elektronaffinitásbeli változások az elektronháj szerkezetének és felépülésének törvényszerűségeivel magyarázhatók. A nátrium és magnézium közötti nagy elektronaffinitásbeli különbség azzal magyarázható, hogy a

magnéziumban betöltődik a $3s^2$ alhéj, ezért a negatív magnéziumion képződésénél az elektronok a következő, nagyobb energiaszintű $3p$ alhéjra épülnek be. A szilícium és a foszfor közötti igen kis különbség annak tulajdonítható, hogy az anion kialakításához szükséges elektron a negatív foszforionban kompenzált spinű elektronpárt alakít ki a $3p$ alhéjon.

3.6.5. Elektronegativitás

Az **elektronegativitás** az atomnak azon tulajdonsága, mely megmutatja, hogy **az egyes atom milyen erővel vonzza a kötőelektronokat**. Az elektronegativitás értéke összefüggésben van az atom ionizációs energiájával, az elektronegativitással és kötési energiájával. A Pauling-féle elektronegativitási skálát a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat. Az elemek elektronegativitása Pauling-szerint

s-mező												p-mező				
		<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 10px;">H 1,1</div>														
Li 1,0	Be 1,5											B 1,0	C 1,5	N 2,0	O 2,5	F 3,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 1,1	S 1,5	Cl 2,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,5	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 1,0	Se 1,4	Br 1,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,4	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 1,2	Rh 1,2	Pd 1,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 1,1	I 1,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,1-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 1,2	Ir 1,2	Pt 1,2	Au 1,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 1,0	At 1,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac-No 1,1-1,7														

Az elektronegativitás abszolút értékét meghatározni nem lehet, az elektronegativitás-értékek egysége önkényes. Az egyes **periódusokban az elektronegativitás fokozatosan nő**. Legnagyobb a fluor elektronegativitása (4,0), míg legkisebb az alkálifémeké (0,7–1,0). **Az oszlopokon belül az elektronegativitás csökken**. A molekulában levő kovalens kötéssel összekapcsolt atomok elektronegativitáskülönbsége meghatározza a kötés poláris vagy apoláris jellegét. Ha az elektronegativitások különbsége 0,6-nál kisebb, a kötés apoláris-kovalens (H–H: 0,0; C–H: 0,4); ha 0,6–2,1 között van, poláris-kovalens (H–Cl: 0,9; H–O–: 1,4); ha 2,1-nél nagyobb, ionos kötés jön létre (K–F: 3,2).

4. fejezet

A kémiai kötés

A **kémiai kötések** atomok, ill. atomcsoportok között kialakuló kapcsolatok, melyek révén **a rendszer stabilabb, alacsonyabb energiaszintű állapotba jut**. Földünkön a korpuszkuláris anyag túlnyomó része nem atomos állapotban, hanem valamilyen kémiai kötést létesítve fordul elő. A nemesgázok (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) kivételével az elemi állapotú gázok (pl. oxigén és nitrogén) kétatomos molekulákat alkotnak, sőt még a tisztán előforduló nemesfémek (pl. arany) atomjai, pontosabban ionjai is ún. fémrácsokba rendeződnek, tehát lényegében szintén kötött állapotban vannak.

Az elemek **kémiai tulajdonságait elsősorban atomjaik protonszáma, ill. az ezáltal meghatározott elektronok száma és elrendeződése szabja meg**. Legdöntőbb hatása ebben a tekintetben a **vegyértékhéjnak** van. A legfontosabb kötések jellegét az atomok vegyértékhéjában lévő elektronok száma, állapota, kölcsönhatása befolyásolja. Az atomok kapcsolódásának módozatait **elsőrendű kémiai kötéseknek** nevezzük. Közös jellemzőjük, hogy kialakulásuk során az atomok vegyértékhéj-szerkezete megváltozik, és a **hozzájuk rendelhető kötési energia 80 és 800 kJ/mol között van**. A kötési energia az adott kémiai kötés felbomlásához szükséges, vagy a kötés létrejöttékor felszabaduló energia 1 mól anyagra vonatkoztatva. Az elsőrendű kémiai kötések alaptípusai a következők: **fémes, ionos és kovalens kötés**. Ezek között különböző átmenetek lehetségesek (pl. poláros kovalens kötés), ami az elemek eltérő elektronegativitásával magyarázható.

A kötések másik csoportját azok a kötőerők hozzák létre, amelyek az anyagi halmazok részecskéi között lépnek fel. Másként fogalmazva az anyagi halmazokban **másodrendű kötések alakulnak ki gyenge kölcsönhatások révén**. Ezek közé tartozik a hidrogénkötés (8-40 kJ/mol) és az elektrosztatikus elven megvalósuló London-féle erők csoportja (0,8-12 kJ/mol). A gyenge kölcsönhatások jelentősen befolyásolják az oldódási viszonyokat, a forráspontot és az egyéb fizikai tulajdonságokat, továbbá kiemelkedően fontos szerepet játszanak az élő anyag működése szempontjából.

4.1. Az elsődleges kémiai kötések

Az elsődleges kémiai kötések három alaptípusát a fémes, az ionos és a kovalens kötés alkotja, melyek között átmenetek is vannak.

4.1.1. A fémes kötés

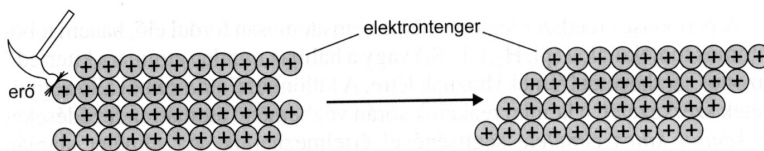
A fémes kötés létrehozását a **fémek két különleges tulajdonsága** teszi lehetővé:

- elektronvezetők, ami azt jelenti, hogy ha egy elektront valamely fém felvesz, annak egy másik helyéről egy elektron kiléphet;
- valamely fém kristályszerkezetében minden fématomot nagyszámú, azonos jellegű atom vesz körül.

A fémek jellegzetes tulajdonságai a fémes fény, a szürke szín, a nyújthatóság és a kovácsolhatóság. Sűrűségük néhány kivételtől eltekintve viszonylag nagy, jól vezetik a hőt és az elektromosságot, vékony száakká, lemezekké nyújthatók. Kémiai **reakciókban általában redukálószer**, ezért vegyületeikben pozitív fémionként találhatók.

Ezen tulajdonságokat magyarázza a fémes kötés ún. sávmélete. A fémek többségében a legkülső elektronhéjon (ami megfelel a legmagasabb energiaállapotnak) egy vagy két s elektron található. A fématomok közeledésével kialakul a fémekre jellemző szoros illeszkedésű kristályszerkezet, melynek során a legkülső héjon a vegyértékelektronok energiaszintjei módosulnak, és **egymáshoz közel eső energiaszintű atompályák sorozata alakul ki**. A lítium esetével magyarázva, a fémrács kialakulásának első lépése a kétatomos „lítiummolekula” (Li_2) kialakulása. A lítiumatom elektronkonfigurációja $1s^2 2s^1$, mely elektronokból csak a $2s^1$ vegyértékelektron vesz részt a kristályszerkezet kialakításában.

Az atomorbitálok energiaszintje módosul, és **két új energiaszintű molekulaorbitál jön létre**. Ha igen sok lítiumatom helyezkedik el a fémrácsban, akkor az új molekulaorbitálok energianívói energiasávot hoznak létre, melyben az elektronok viszonylag szabadon mozoghatnak, a pozitív töltésű fémionok pedig rögzítve találhatók a fémrácsban. A jó kovácsolhatóságra és nyújthatóságra magyarázat az, hogy a rácsszerkezet pozitív töltésű ionjai a fémes kötés gyengülése nélkül elmozdulhatnak (6. ábra). Az **energiasávokban szabadon mozgó elektronok delokalizáltak** (helyhez nem kötöttek), mindig kiegyenlítik a pozitív töltésű rétegek közötti taszítóerőket.



6. ábra. A fémek nyújthatósága

Az „elektrontenger” egymáshoz igen közel álló energiaszintű elektronjaival magyarázható a fémek átlátszatlansága és fémes szürke színe. Mivel nagyon sokfajta elektronátmenet lehetséges, ezért gyakorlatilag **minden hullámhosszúságú fény abszorbeálódik**, melynek következtében a fém átlátszatlant. A fémes fényt,

valamint a **fémek különböző színét** a kristályfelületen lévő **delokalizált elektronok gerjesztését követő abszorbeált fény visszasugárzása okozza.**

A fémek elektromos vezetőképességét ugyancsak magyarázni lehet a sáv-elmélettel, ill. a delokalizált elektronokkal. A fémkristályokban az energiasáv csak részben van betöltve elektronokkal, ezért feszültségkülönbség hatására az elektronok a sáv betöltetlen részébe kerülnek, és a gerjesztett elektronok elmozdulnak. Helyükön egy lyuk (hiány) marad vissza, ami azonban a szomszédos elektron átlépésével betöltődik, és egy újabb lyuk keletkezését vonja maga után. A lyuk tehát mindaddig végigvándorol, amíg azt egy külső forrásból származó elektron be nem tölti. A lyuk és a gerjesztett elektron vándorlása ellentétes: **az elektromos áram vezetése során a fémkristálynak sem a tömege, sem a töltése nem változik meg.**

Magasabb rendszámú fémeknél a vegyértékelektronok sávjának kialakításában az üres p és d atomorbitálok is részt vehetnek. A fémek elektromos **vezetőképessége a hőmérséklet növekedésével csökken**, melynek az a magyarázata, hogy a kristályrács fémionjainak nő az energiája, rezgő mozgásuk fokozódik, így a feszültségkülönbség hatására mozgó elektronokkal gyakrabban ütköznek, ami az ellenállást növeli. Alacsony hőmérsékleten a **szupravezetés** akkor alakul ki, amikor a fémrács ionjai már alig fejtenek ki ellenállást a sávban mozgó elektronokkal szemben. A fémeknél a szupravezetés csak igen alacsony hőmérsékleten (5 K alatt), míg kerámia-oxidokban már lényegesen magasabb hőmérsékleten (30-100 K között) is előfordul.

4.1.2. Ionkötés

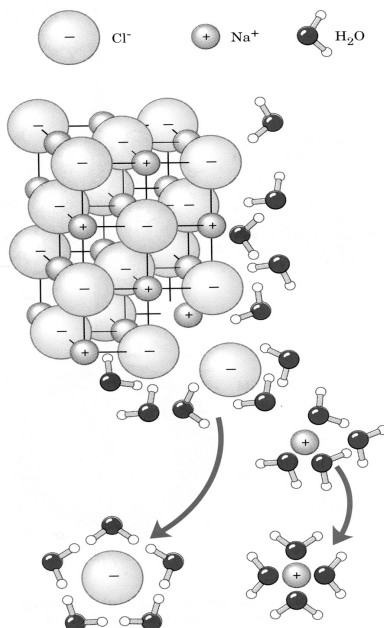
Az ionos szilárd anyagok **kristályaiban pozitív és negatív töltésű ionok találhatók a rácspontokban.** Az összetartó erő az ellentétes töltésű részecskék közötti elektrosztatikus vonzás. Kationok képződéséhez ionizációs energia befektetésére van szükség, az anionok képződése pedig legtöbbször energiadefektussal jár.

A NaCl ionkristály kialakulása során a **nátriumatom** 3s-orbitálján lévő elektron eltávolításához ionizációs energia befektetésére van szükség ($E_i > 0$), miközben az atom mérete jelentősen csökken nátriumion keletkezése közben. Az **ionizációs energia értéke 495 kJ/mol.** A nátriumion keletkezésével párhuzamosan a **klóratomból elektronfelvétellel kloridion képződik.** A folyamat **energiafelszabadulással jár** ($E_{\text{aff}} = -349 \text{ kJ/mol}$), miközben a kloridion mérete jelentősen megnő.

A nátrium ionizációjához szükséges energiát nem fedezi a kloridion képződésekor felszabaduló energia. A NaCl-kristályrács kialakítása azonban további energiadefektussal jár, mivel az ellentétes töltésű ionok az elektrosztatikus vonzóerő következtében közelednek egymáshoz, ionrácsot alkotnak, és potenciális energiájuk csökken. Ennek következtében **a kloridionok képződésekor (-349 kJ/mol) és a kristályrács kialakulásakor felszabaduló energia (-503 kJ/**

mol) már fedezi a nátriumion képződéséhez szükséges energiát (+495 kJ/mol). Az ionkristály energiaállapota ennek következtében lényegesen kisebb, mint az eredeti atomoké (7. ábra).

Szilárd halmazállapotban az ionvegyületek sztöchiometriai arányú végtelen kristályrácsot alkotnak, nem pedig különálló molekulákat. Hevítésre azonban belőlük különálló, a sztöchiometriai összetételnek megfelelő molekulák képződnek és lépnek ki a gáztérbe.



7. ábra. A nátrium-klorid kristály és annak vízben történő oldódása

Az ionok elektronkonfigurációját az atom periódusos rendszerben elfoglalt helye határozza meg. Az s mező atomjai és az alumínium elektronleadással, a p mező atomjainak többsége elektronfelvétellel hoznak létre kationokat, illetve anionokat nemesgáz-konfigurációval. Például a nátriumatom 1, a magnéziumatom 2, az alumíniumatom 3 elektron leadásával éri el a neonra jellemző nemesgáz-konfigurációt. Ugyanígy a fluoratom 1, oxigénatom 2, nitrogénatom 3 elektronfelvétellel éri el a neon nemesgáz-konfigurációját. A d mező elemei igen változatos szerkezetű kationokat alkothatnak. Ezek lehetnek nemesgáz-konfigurációjúak (La^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+}), nemesfém-konfigurációjúak d^{10} elektronszerkezettel (Hg^{2+} , Au^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{2+}) és kationok a d orbitálon változó elektronszámmal [$\text{Fe}^{2+}(3d^6)$, $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$, $\text{Au}^{3+}(5d^8)$].

A kationok kialakulása méretcsökkenéssel, az anionoké méretnövekedéssel jár, amely méretbeni változás összhangban van az ionokban lévő protonok és elektronok számának arányával. Többatomos összetett ionokat a p mező atomjainak kovalens kötéssel kialakított anionjai alkotnak (PO_4^{3-} , SiO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). A d mező fématomjai bonyolult szerkezetű anionokat képeznek (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-).

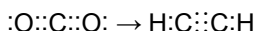
4.1.3. Kovalens kötés

A kovalens kötés kialakításakor a szabad atomokból molekulák jönnek létre, melyek ezzel stabilabb állapotba kerülnek, mivel a molekulák alacsonyabb energiájú rendszerek, mint a különálló atomok. A kovalens kötés esetében a vegyületet alkotó atomok párosítatlan spinű elektronjai páronként egy kovalens kötést hoznak létre. A kötés kialakításának egyik módja az, amikor **mindkét kapcsolódó atom egy-egy elektront ad a kovalens kötést létesítendő elektronpár kialakításához**. A kovalens kötésnek ilyenképpen kialakított módját **kolligációnak** nevezzük. Azok az elektronpárok, amelyek nem vesznek részt a molekula kötéseinek kialakításában, **szabad vagy nem kötő elektronpárok**.

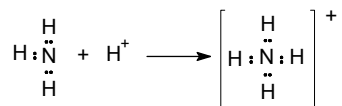
Az így leírt Lewis-féle molekulaszervezetben az elektronokat pontokkal, az elektronpárokat esetleg vonalakkal jelöljük:



A többszörös kovalens kötésű molekulában a kettős kovalens kötést két, a hármas kovalens kötést három vegyérték elektronpár jelöli:



Vannak olyan molekulák és összetett ionok, melyek képződésénél a kovalens kötést létesítő **elektronpár mindkét elektronja ugyanattól az atomtól származik**. Az elektronpárt szolgáltató atom a donor, másik az akceptor. A kötést **donor-akceptor vagy koordinált (datív) kovalens kötésnek hívjuk**. Kialakulásának feltétele, hogy a donoratomnak szabad elektronpárja vagy elektronpárjai legyenek, az akceptorban pedig minimum két elektron hiányozzon a vegyérték-elektronhéj lezártságához. Datív kötés létesül pl. akkor, amikor az **ammónia** a protonnal ammóniumiont hoz létre. Ekkor **a nitrogénatom az elektronpárdonor, a proton pedig az elektronakceptor**. A pozitív töltés eloszlik az egész ammóniumionra, ezért a kolligációs kötéssel kapcsolt hidrogénatomok nem különböztethetők meg a datív kovalens kötéssel kötött hidrogénatomtól. A datív kötésnek elsősorban **a komplex vegyületek keletkezésénél van szerepe**, ezért a komplexeket koordinációs vegyületeknek is hívják, mert koordinatív kovalens (azaz datív) kötések révén keletkeznek.



A kovalens kötés alkalmas óriásmolekulák létrehozására is. A gyémánt kristályrácsát pl. kizárólag szénatomok alkotják, mindegyik 4-4 szomszédos szénatommal létesít kovalens kötést. A kvarckristályokban a szilíciumatomok négy oxigénatom közvetítésével kapcsolódnak újabb szilíciumatomokhoz. A kovalens kötések rendszere a molekulák egészére kiterjed, speciális fizikai és kémiai sajátosságokat adva a vegyületeknek. Így pl. mindkét kristály magas olvadáspontú, kemény és az elektromosságot nem vezeti.

4.1.4. A kovalens kötéshossz és a kötési energiák

Az elektronok elrendeződése a molekulában többféle kölcsönhatást eredményezhet. A hidrogénmolekulában az elektronok két atommaghoz való tartozása a potenciális energia csökkenését eredményezi. Az atommagok közeledésekor a rendszer potenciális energiája minimumot ér el. Ha az atommagok a kovalens kötéshossznál közelebb kerülnek egymáshoz, megnő a magok közötti taszítóerő, és a rendszer potenciális energiája is növekszik.

10. táblázat. Néhány kovalens kötés távolsága és energiája

Kötéstípus	Kötéshossz (nm)	Kötési energia (kJ/mol)
H — H	0,074	–435
H — Cl	0,127	–431
Cl — Cl	0,198	–243
H — C	0,109	–414
C — C	0,154	–331
C = C	0,134	–590
C ≡ C	0,120	–812
C — O	0,143	–326
C = O	0,120	–803
N — N	0,145	–159
N = N	0,125	–473
N ≡ N	0,110	–946

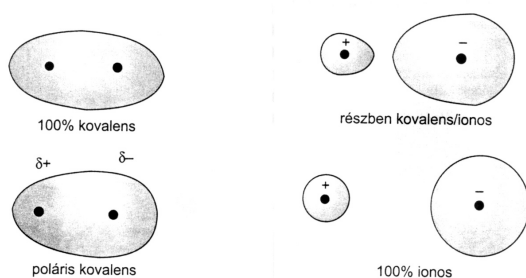
A kötési energia értékei a potenciális energia minimumának felelnek meg, és egy mólnyi adott típusú kovalens kötés képződésekor szabadulnak fel. A többszörös kovalens kötéskor az atomok szorosabban kapcsolódnak, mivel megrövidül

a kötéshossz, és nő a képződéskor felszabaduló kötési energia. A 10. táblázat néhány kovalens kötés távolságát és energiáját mutatja.

4.2. Átmenet a kötéstípusok közt

A kovalens kötet alkotó közös elektronpár mindkét atomhoz tartozik. Az elektronsűrűség eloszlása a két atommag erőterében a kétatomos molekulák esetében egyenletes (H_2 , Cl_2 , O_2), ilyenkor apoláros vagy nem poláros kovalens kötésről beszélünk. Amennyiben a kovalens kötés különböző atomok közt jön létre, akkor az elektronsűrűség már nem egyenletes, hanem az eltérő elektronegativitás miatt részlegesen pozitív (δ^+) és részlegesen negatív (δ^-) eloszlás alakul ki, ami a poláros kötés kialakulása következtében dipólusmolekula létrejöttét eredményezi.

Jellegzetes dipólusmolekulák a hidrogén-halogenidek (HF , HCl , HBr , HI) és a H_2O . Ezek további külső hatásra (elektrolitos disszociáció) ionos vegyületté alakulhatnak. Ekkor a pozitív és negatív töltések elkülönülnek, a kialakult kationok és anionok önálló egységként léteznek (8. ábra).



8. ábra. A kovalens-ionos kötés átmenete

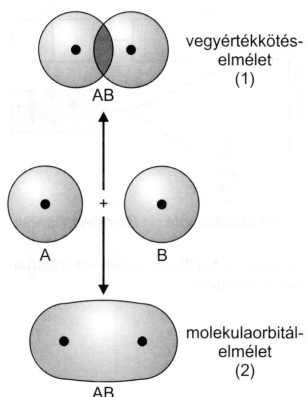
4.3. A kovalens kötés elmélete

A kovalens kötés elméletei az elektronok molekulán belüli leírására vállalkoznak a hullámfüggvény eredményeinek felhasználásával. A kovalens kötés leírására két elmélet terjedt el, a **vegyértékkötés-** és a **molekulaorbitál-elmélet**. A vegyértékkötés-elmélet szerint az atomorbitálok eredeti jellegüket megtartva, a kialakuló kötés mentén egymásba hatolva átfedést hoznak létre. A molekulaorbitál-elmélet szerint az eredeti atomorbitálok megszűnnek, és új elektronsűrűség-eloszlású molekulaorbitál jelenik meg.

4.3.1. A vegyértékkötés-elmélet

A vegyértékkötés-elmélet szerint:

- A kovalens kötés az **atomorbitálok átfedésével** jön létre (9. ábra).
- Többszörös kovalens kötések esetében a kötésszögek megfelelnek az atomorbitálok eredeti eloszlásának szögével.
- E kötés tengelye mentén egyszeres kötést alakít ki az elektronpár átfedése, a kialakuló szigmakötésben az atompályák átfedése **a legnagyobb elektronsűrűséget a két atom között hozza létre**, ahol egyetlen σ -(szigma)kötés alakulhat ki az s-s, s-p és a megfelelő irányítottaságú p-p atomorbitálok átfedésével.
- Kettős- vagy hármaskötés 2 vagy 3 elektronpár kölcsönhatásként jön létre; a létrejövő π -(pi)kötések elektronsűrűsége eltér a σ -kötéstől; **a π -kötések szimmetrikusan veszik körül a magokat összekötő tengelyt**, és a megfelelő irányítottaságú p-p atomorbitálok átfedésével alakulnak ki a σ -kötéssel rögzített atomok között.
- Ha az atomorbitálok kombinálódnak, nagyobb átfedésű kötések létrehozó orbitálok jönnek létre, és azonos számú, egyenértékű hibrid orbitálok keletkeznek.



9. ábra. A vegyértékkötés-elmélet és molekulaorbitál-elmélet összehasonlítása

4.3.2. Molekulaorbitál-elmélet

A molekulaorbitál-elmélet szerint:

- A molekulákban az elektronok **módosult orbitálokon helyezkednek el**, amelyek a molekula egészéhez tartoznak.
- Az atomorbitálok megfelelő kombinálásával **a molekulaorbitálok burkolófelületei kiszámíthatók**.

- Két különböző atom egy-egy atomorbitálját kombinálva **két molekulaorbitálhoz jutunk**, melyek közül a **kötő molekulaorbitál** energiája alacsonyabb, a **lazító molekulaorbitál** energiája pedig magasabb lesz, mint az eredeti atomorbitálok energiaszintje.
- A molekulaorbitálok **elektronokkal való feltöltési szabályai**:
 - az elektronok először a kisebb energiájú molekulaorbitálokat töltik fel (energiaminimumra való törekvés),
 - egy molekulaorbitálon maximum két elektron tartózkodhat (Pauli-féle tilalmi elv),
 - az azonos energiájú molekulaorbitálokat az elektronok egyenként párosítatlan spinnel töltik be (Hund-féle szabály).

A hidrogénmolekula felépítésénél a két hidrogénatommag a kovalens kötésnek megfelelő távolságban található, a molekulaorbitál az 1s-atompályák kombinációjából épül fel, tehát az alacsonyabb energiájú kötő molekulaorbitálon helyezkedik el a két elektron, melynek következtében a hidrogénmolekula stabilabb, mint a hidrogénatom. A hipotetikus „He₂” molekulában a négy elektron a kötő és a lazító molekulaorbitálokat is betölti, ezért a „He₂” **molekula képződése nem stabilizálná a héliumatomokat**, ezért nem is jön létre.

4.4. Másodlagos kémiai kötések

A molekulák között ható vonzóerők alakítják ki az anyagok gáz, folyadék vagy szilárd halmazállapotát. A molekulák közötti erők nagysága hatással van olyan fizikai mennyiségekre, mint pl. olvadáspont, forráspont.

A másodlagos kémiai kötéseknek 3 alaptípusát ismerjük:

- leggyengébbek a London-féle erők,
- erősebb a kölcsönhatás a dipólusmolekulák között,
- legerősebb intermolekuláris kapcsolat a **hidrogénkötés**.

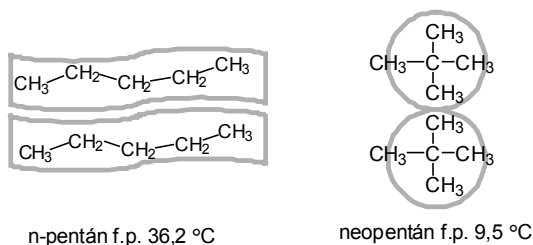
Az első két másodlagos kémiai kötés esetében a kölcsönhatás energiája 0,1-10 kJ/mol, a **hidrogénkötésnél 10-50 kJ/mol**. E kötőerők lényegesen kisebbek az ionos vagy kovalens kötések kötési energiájánál, melyek a 100 kJ/mol nagyságrendbe esnek.

4.4.1. A London-féle erők

Az egyatomos nemesgázok cseppfolyósíthatósága arra utal, hogy az **apoláros atomok vagy molekulák között is kialakulhat vonzóerő** a molekulák pillanatnyi polarizációja miatt. A polarizációt az elektronfelhő mag körüli rezgései alakítják ki. A ¹⁰Ne-atomban 10 elektron helyezkedik el az n = 1 és n = 2 főkvantumszámú héjakon. Egy időpillanatban az elektronfelhő szimmetrikus töltéseloszlása torzulhat, és egy **kis elektromos momentum** keletkezik. Ez hasonló momentumot indukál

a hozzá közel eső neonatomban, melynek következtében gyenge vonzás lép fel. Az apoláros molekulák között kialakuló gyenge vonzás annál nagyobb, minél nagyobb az egy molekulára jutó elektronok száma. Így pl. nemesgázoknál a forráspont lineárisan változik az elektronszámmal: az argon forráspontja $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$, a kriptoné $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$, a xenoné $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A **London-féle** (másik szokásos elnevezés: van der Waals-féle) erőknek nevezett gyenge intermolekuláris kölcsönhatások nagysága **a molekula alakjától és a burkoló elektronfelhőtől is függ**. Így pl. a nyújtott szénláncú n-pentán molekulák kölcsönhatási felülete lényegesen nagyobb, mint a neopentán esetében. A n-pentánnál többszörös molekulaasszociátumok alakulnak ki párhuzamos illeszkedéssel, melynek következtében a **n-pentán** forráspontja $36,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10. ábra). A gömbszerű **neopentán** kölcsönhatása a kisebb felület miatt lényegesen csökken, ezért a forráspont is lényegesen alacsonyabb ($9,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).



10. ábra. A molekulaalak hatása a London-féle erőkre

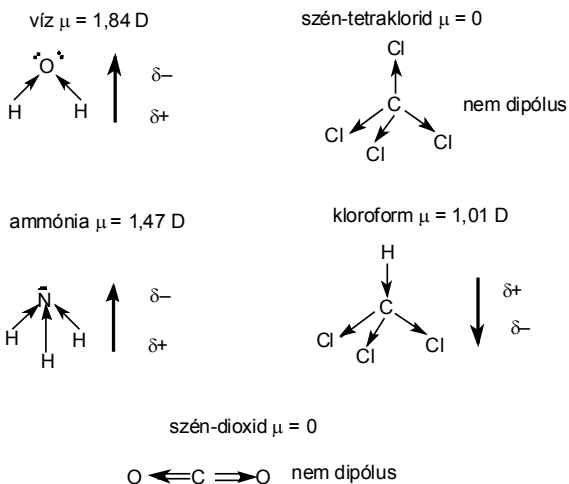
A London-féle erők fellépnek tetszés szerinti molekulák között is. Térben nem irányítottak, a vonzóerők már a molekulák van der Waals sugarának ($0,4\text{--}0,6\text{ mm}$) megfelelő távolságban kialakulnak. Hatásukat azonban a velük egyidejűleg ható egyéb, erősebb intermolekuláris kölcsönhatások gyakran elnyomják.

4.4.2. Dipólus-dipólus kölcsönhatások

Megfelelő molekulageometria esetén a poláros kovalens kötés kialakulása dipólusmolekula létrejöttét eredményezi. A molekula poláros jellegét a **dipólusmomentummal** jellemezhetjük, melynek jelölése μ (mű), egysége: debye (D). A víz dipólusmomentuma $\mu = 1,84\text{ D}$, az ammóniáé $\mu = 1,47\text{ D}$, a kloroformé $\mu = 1,01\text{ D}$, a szén-tetrakloridé és a szén-dioxidé $\mu = 0\text{ D}$ (11. ábra). A dipólusmomentum értékeiből látható, hogy a molekula szerkezete határozza meg a dipólus (H_2O , NH_3 , CHCl_3) vagy apoláros (CO_2 , CCl_4) jellegét.

A **dipólusmolekulák** kölcsönhatása folyékony vagy szilárd halmazállapotban rendezett szerkezetet alakíthat ki. A dipólusmolekulák rendezettségére jellemző a **lineáris szerkezet**, de a szomszédos láncok is kölcsönhatásba kerülhetnek

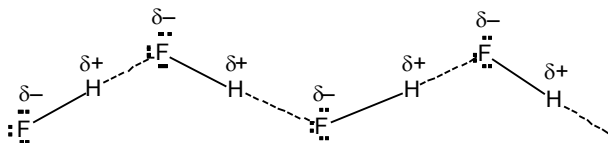
egymással. A dipólus-dipólus kölcsönhatások irányítottak, ami a molekulák szorosabb kapcsolatát is jelenti a London-féle erőkhöz képest.



11. ábra. A poláros kovalens kötésű molekulák szerkezete

4.4.3. A hidrogénkötés

A hidrogénkötés a legerősebb intermolekuláris kölcsönhatás. Amikor a hidrogénatom egy kisméretű és nagy elektronegativitású atomhoz (oxigén, nitrogén, fluor) kovalens kötéssel kapcsolódik, a keletkező molekula nagymértékben poláros. Az ilyen **hidrogénatom** részleges pozitív töltéssel bír, és **kölcsönhatásra képes a szomszédos molekula elektronegatív atomjának nemkötő elektronpárjával**. A H-F molekulák között fellépő hidrogénkötés a legerősebb, mivel a fluor a legelektronegatívabb.



A hidrogénkötés **jelentős hatással van a forráspontra** is. A dipólus nélküli molekulák forráspontja a CH_4 -től az SnH_4 -ig a London-féle intermolekuláris erők miatt folyamatosan növekszik. A molekulák közti hidrogénkötés miatt a nitrogén, az oxigén és a fluor vegyületei rendkívül magas forráspontjukkal tűnnek ki. A **hidrogénkötésnek** igen fontos szerepe van az alkoholok, karbonsavak

stb. tulajdonságainak kialakításában, ill. **alapvetően meghatározza a fehérjék és nukleinsavak térszerkezetét.**

A szerves és biokémiában előforduló leggyakoribb hidrogénkötések távolsága 0,263-0,310 nm között változik, mely intermolekuláris kötéstávolságok kb. kétszeresei a kovalens kötéshosszaknak. A hidrogénkötés térben irányított; akkor a legerősebb, ha az elektronegatív atom lineárisan helyezkedik el. Ilyen lineáris hidrogénkötés alakítja ki a fehérjék α -hélixét.

5. fejezet

A kémiai termodinamika

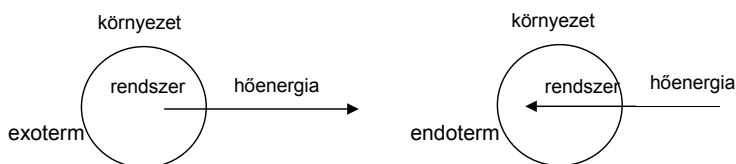
A kémiai termodinamika a kémiai reakciókat kísérő energiaváltozások és anyagátmenetek törvényszerűségeivel foglalkozik. Az energiaváltozások közül különösen nagy figyelmet fordít a hőeffektusokra, ami hőmérséklet-változásban mutatkozik meg. A termodinamika foglalkozik a kémiai folyamatok lehetőségének, irányának és egyensúlyának kérdéseivel is.

A kémiai termodinamikában leggyakrabban használt fogalmak, ill. a termodinamikai rendszerek csoportosítása a rendszer és a környezet közti kapcsolat alapján az alábbiak:

- **Termodinamikai rendszeren** az egymással kölcsönhatásban lévő kémiai anyagokat értjük, amelyeket tanulmányozás miatt a környezettől elkülönítettünk. Ami nem tartozik a rendszerhez, azt környezettnek hívjuk.
- **Elszigetelt, izolált rendszerről** beszélünk akkor, ha a rendszer a környezettel semmiféle kölcsönhatásban nincs, sem energiát, sem anyagot nem ad át környezetének és onnan nem vesz fel.
- **Zárt a rendszer** akkor, ha a környezetéből csak energiát vesz fel vagy ad le, anyagkicserélődés azonban nincs.
- **Nyitott a rendszer** akkor, ha a rendszer és környezete között anyag- és energiakicserélődés egyaránt lehetséges.

A rendszer termodinamikai állapotát a hőmérséklettel, a térfogattal, a nyomással és a kémiai anyagmennyiséggel, az ún. állapotjelzőkkel írhatjuk le.

5.1. Az energia különböző fajtái



12. ábra. Hőenergia átadása exoterm és endoterm kémiai reakciókban

Hőenergia-kicserélődés akkor megy végbe, ha a rendszer és környezete között hőmérséklet-különbség van. Az **endoterm reakciók hőfelvétellel, az exoterm reakciók hőleadással járnak** (12. ábra). Az exoterm reakciókban csökken a rendszer energiatartalma, ezért az energiaváltozás előjele negatív, míg az endoterm reakciókban nő az energiatartalom, ezért az előjel pozitív.

5.1.1. Belső energia

A termodinamikai rendszer **teljes energiakészletét belső energiának** hívjuk. A belső energia a rendszert alkotó molekulák haladó, forgó és rezgő mozgásának, a molekulán belüli atomok mozgásának és az alkotórészek közötti kölcsönhatási energiáknak az összege. Nem tartoznak a belső energiába a test egészének mozgásával és helyzetével kapcsolatos mechanikai energiák (kinetikus és helyzeti energia). **A belső energia függ a rendszer anyagi minőségétől és állapotától.** A rendszer belső energiáját mérni ugyan nem lehet, de **a belsőenergia-változásokat (ΔE) tudjuk mérni** vagy számítani, ami megfelel a végállapot és a kezdeti állapot belső energiája különbségének:

$$\Delta E = E_{\text{végállapot}} - E_{\text{kezdeti állapot}}$$

A belső energia növekszik a kémiai rendszerben:

- a hőmérséklet emelésével (pl. nagyobb lesz a gázmolekulák kinetikus energiája);
- szilárd \rightarrow folyadék, folyadék \rightarrow gáz átalakuláskor (olvadás, párolgás során), mert a fázisátmenetekhez energiabefektetés szükséges az intermolekuláris erők legyőzéséhez;
- a kémiai reakció lejátszódását a belső energia fedezi; a belső energia növekedésekor a kémiai kötések felbomlanak, míg újak kialakulásakor a belső energia csökken. Endoterm reakcióban a rendszer a környezetétől veszi fel a szükséges energiát.

Hűtéskor, fagyás vagy kondenzáció során a rendszer belső energiája csökkenhet. A belső energia növelése csak ritkán indít el kémiai reakciókat; gyakoriak azonban az olyan reakciók, amelyeknél a belső energia összességében csökken.

5.1.2. A termodinamika I. főtétele

A legsarkalatosabb természettudományos felismerések közé tartozik az energiamegmaradás törvénye (Mayer, Joule), mely szerint **az energiafajták átalakíthatók ugyan egymásba, de energiát semmiből nem lehet teremteni, viszont nem is lehet megsemmisíteni.** Később ugyan kiderült, hogy az energia és a tömeg nem függetlenek egymástól ($\Delta E = c^2 \cdot \Delta m$; Einstein), de a klasszikus fizika tárgykörében az eső történések és a kémiai folyamatok vonatkozásában ennek nincs jelentősége.

Az energiamegmaradás törvényével szoros összhangban van a **termodinamika I. főtétele**, melynek értelmében **egy termodinamikai rendszer belső energiájának megváltozása (ΔE) a rendszer által felvett vagy leadott hőenergia (Q) és a rendszeren vagy a rendszer által végzett munka (W) algebrai összegével egyenlő:**

$$\Delta E = Q + W.$$

A termodinamika I. főtétele tehát kimondja, hogy zárt rendszerben a belső energia változását a rendszer és a környezete közötti hőcsere, valamint a munka határozza meg. Az egyenletben szereplő mennyiségek előjelét önkényesen meghatározva **a ΔE pozitív, ha a rendszer energiát vesz fel, és negatív, ha energiát ad le.** Pozitív előjelű a környezetből felvett hő, ill. a környezet által a rendszeren végzett munka; negatív előjelű a rendszerből a környezetének leadott hő, ill. a rendszer munkavégzése a környezettel szemben (**egocentrikus előjel-konvenció**).

A termodinamikai folyamatokat (köztük a kémiai folyamatokat is) igen gyakran térfogatváltozás (ΔV) kíséri. Az ezzel együtt járó munka az ún. **térfogati munka** ($W_{\text{térf}}$), mely állandó nyomáson (P) és hőmérsékleten:

$$W_{\text{térf}} = -P \cdot \Delta V.$$

Térfogat-növekedés esetén a térfogati munka előjele negatív, mert a rendszer végez munkát; térfogat-csökkenéskor a térfogati munka pozitív előjelű, mert a külső nyomás végez munkát a rendszeren. A **nyílt rendszerekben lejátszódó térfogati munka semmire sem használható**, ezért célszerű ezt megkülönböztetni az egyéb jellegű munkától, mely elvileg tetszés szerint hasznosítható (W_h). Ezek szerint:

$$W = W_{\text{térf}} + W_h.$$

Olyan folyamatoknál, amelyeknél **nincs térfogati munka** ($\Delta V = 0$) és egyéb munkavégzés sem történik ($W = 0$), **a belső energiaváltozást csak a rendszer és a környezete közötti hőcsere határozza meg:** $\Delta E = Q_v$, ahol Q_v az állandó térfogaton mért hőcserélődés.

5.1.3. Entalpia

Az előzőek szerint nyílt rendszerekben állandó nyomáson végbemenő térfogati munka gyakorlati szempontból érdektelen, s így legtöbbször felesleges azt külön is számításba venni. Lényegében ez a megfontolás vezetett el az **entalpia** fogalmához.

Ha a folyamat hasznos munka végzése nélkül, állandó nyomáson, de térfogatváltozás közben játszódik le, a rendszer belső energiájának változása:

$$\Delta E = Q_p - P \cdot \Delta V,$$

ahol Q_p az állandó nyomáson mért reakcióhő, a $-P \cdot \Delta V$ pedig a térfogati munkát jelöli. Az egyenlet átrendezve:

$$Q_p = \Delta E + P \cdot \Delta V.$$

Az egyenlet jobb oldalát képező összeg ($\Delta E + P \cdot \Delta V$) definíciószerűen a rendszer **entalpiája** megváltozását jelenti. Ennek szokványos jelölése (ΔH), így az entalpia megváltozása:

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V.$$

Ennek megfelelően **a termodinamika I. főtétele állandó nyomáson:**

$$\Delta H = Q_p.$$

Térfogatváltozással járó reakciókban a reakcióhő az entalpiaváltozással azonos. **Az entalpia az anyagok hőtartalmát jelenti állandó nyomáson; a belső energia, a nyomás és a térfogat függvénye:**

$$H = E + P \cdot V.$$

A belső energiához hasonlóan függ a rendszer anyagi minőségétől és állapotától. A kémiai reakció entalpiaváltozása a termékek entalpiájának összege és a kiindulási anyagok entalpiájának összege közti különbséggel egyenlő:

$$\Delta H = \sum H_{\text{termékek}} - \sum H_{\text{kiindulási anyagok}}.$$

Az entalpia állapotfüggvény és extenzív mennyiség; mértékegysége a joule. Változása állandó térfogaton lejátszódó folyamatok esetén a belső energia megváltozásával egyenlő, vagyis

$$\Delta H = \Delta E, \quad \text{ha } \Delta V = 0.$$

Gyakorlati szempontból sokkal inkább érdekelnek bennünket az állandó nyomáson lejátszódó folyamatok. Az ezeket kísérő hőváltozásokat entalpiakülönbségekként lehet leírni, **így az entalpiát hőtartalomnak is nevezhetjük.** A párolgáshő

az a hőmennyiség, amely 1 mól folyadék gőzzé alakításához szükséges állandó nyomáson és adott hőmérsékleten. Ez az entalpia segítségével felírva:

$$\Delta H_{\text{párolgás}} = H_{\text{gőz}} - H_{\text{folyadék}}.$$

A párolgással fordított irányú folyamat a kondenzáció, s az annak megfelelő hőváltozás:

$$\Delta H_{\text{kondenzáció}} = H_{\text{folyadék}} - H_{\text{gőz}}.$$

Mivel

$$H_{\text{gőz}} > H_{\text{folyadék}},$$

$\Delta H_{\text{párolgás}} > 0$, vagyis **a párolgás endoterm folyamat**, és

$\Delta H_{\text{kondenzáció}} < 0$, vagyis **a kondenzáció exoterm**.

Az előző két egyenletből az is látható, hogy $\Delta H_{\text{párolgás}} = -\Delta H_{\text{kondenzáció}}$, ami az energiamegmaradás törvényének egyenes következménye. A párolgáshő és a kondenzációs hő önkényesen kiragadott példákat jelentenek, hiszen ugyanilyen viszonyban áll egymással pl. az olvadáshő és a fagyáshő, továbbá a szublimációs és a lecsapódási hő is.

5.1.4. A hőkapacitás és a fajhő fogalma, valamint az entalpia hőmérsékletfüggése

A **hőkapacitás** az a hőmennyiség, amely a rendszer hőmérsékletét 1 K-nel emeli anélkül, hogy abban belső átalakulás (halmazállapot-változás, kémiai reakció) következne be. Jele C_p vagy egyszerűen csak C , ha hőfelvétel közben nyomásváltozás nem történik, és C_v , ha a folyamat nem jár együtt térfogatváltozással. Mértékegysége: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Fajhő alatt az 1 kg tömegű anyag hőkapacitását értjük. Jele az előbbi értelmezés szerint c_p , c vagy c_v , mértékegysége $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ha a hőkapacitást nem a tömegegységre, hanem az anyagmennyiségre vonatkoztatjuk, akkor az ún. moláris hőkapacitást kapjuk. A moláris hőkapacitás tehát a fajhővel és nem a hőkapacitással analóg fogalom.

Ha nincs halmazállapot, ill. módosulátváltozás, és kémiai reakció sem játszódik le a rendszerben, ΔT hőmérséklet-változás hatására az alábbi entalpiaváltozás következik be:

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot C_p \cdot \Delta T,$$

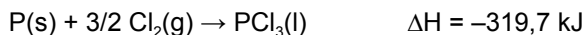
ahol n az anyagmennyiség (mol), C_p az állandó nyomáson mért moláris hőkapacitás ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T_2 és T_1 pedig a végállapot és a kezdeti állapot termodinamikai hőmérséklete (K).

5.2. A kémiai és fizikai folyamatok entalpiaváltozása

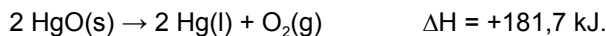
A folyamatok egyensúlyra jutása termodinamikailag azt jelenti, hogy a kémiai összetételben megszűnnek a változások, és a rendszer hőmérséklete ismét azonos lesz a környezetével. A folyamatokat kísérő hőváltozásokat a reakcióhő fejezi ki, ami állandó nyomáson egyenlő az entalpiaváltozással.

Exoterm reakciókban a ΔH negatív, mivel entalpiacsökkenés játszódott le; **endoterm reakciókban pedig a ΔH pozitív**, mivel a folyamat entalpiánövekedéssel jár.

A termokémiai egyenletekben a reakcióhőt is feltüntetjük, így pl. a foszfortriklorid képződése:



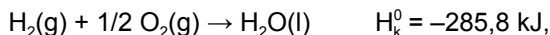
exoterm folyamat, mert 1 mól foszfor reakciója másfél mól klórgázzal entalpiacsökkenéssel jár; a termék entalpiája kisebb, mint a kiindulási anyagoké. Ezzel szemben a higany-oxid bomlása elemeire endoterm folyamat, mert a termékek entalpiája nagyobb, mint a kiindulási anyagé:



A kémiai reakciók entalpiaváltozásának megismeréséhez nem szükséges ismernünk a részt vevő anyagok abszolút entalpiáját. Szükség van azonban egy vonatkoztatási alapra, a standardállapotra, amelyhez viszonyítani tudjuk az entalpiaváltozásokat. **A standardállapot az elemek és vegyületek legstabilabb fizikai formáját jelenti 0,1 MPa nyomáson és 298 K-en.** A standardentalpia-változás (ΔH°) azt az entalpiaváltozást jelenti, amikor a kiindulási anyagok és a termékek is standardállapotban vannak.

5.2.1. Képződési entalpiák

A standardállapotban lévő elemek entalpiája megállapodás szerint nulla. Azt az entalpiaváltozást, ami akkor lép fel, amikor a standardállapotú vegyület 1 mólja standardállapotú elemekből képződik, a vegyület **standard képződési entalpiájának** nevezzük (H_f°). A víz képződésének standard képződési entalpiája:



ahol a H_2 és O_2 gáz, a H_2O pedig folyékony halmazállapotban szerepel, mivel 0,1 MPa nyomáson és 298 K-en ezek a formák stabilak. Néhány anyag képződési entalpiája a 11. táblázatban látható.

11. táblázat. Standard képződési entalpiák

Vegyület		ΔH_f° (kJ/mol)	Vegyület		ΔH_f° (kJ/mol)
Standard állapotú elemek		0	HF	(g)	-271,1
H_2O	(g)	-241,8	HCl	(g)	-92,3
H_2O	(l)	-285,8	HBr	(g)	-36,4
SO_2	(g)	-296,8	HI	(g)	26,5
SO_3	(g)	-395,7	H_2S	(g)	-20,6
CO	(g)	-110,5	NH_3	(g)	-46,1
CO_2	(g)	-393,5	BaSO_4	(s)	-1465,2
Fe_2O_3	(s)	-824,2	PbSO_4	(s)	-919,9
CaO	(s)	-635,1	CH_4	(g)	-74,8
HgO	(s)	-181,7	CF_4	(g)	-925,0
CuO	(s)	-157,3	C_2H_2	(g)	226,7
PCl_3	(l)	-319,7	C_6H_6	(l)	49,6
PCl_5	(s)	-443,5	CS_2	(l)	89,7
NaCl	(s)	-411,2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(l)	-277,7
KCl	(s)	-436,7	CH_3COOH	(l)	-484,5

A vegyületek alkotóelemeire való bomlásakor az entalpiaváltozás abszolút értéke ugyanakkora, mint a képződési entalpia, de azzal ellentétes előjelű.

5.2.2. Reakcióhő

A **reakcióhő** a kémiai reakciókat kísérő hőváltozás (kJ/mol), vagyis a megfelelő reakcióegyenlet szerinti végtermékek és a kiindulási anyagok entalpiaösszegének különbsége. Egy reakció standard entalpiaváltozását a termékek és a kiindulási anyagok képződési entalpiája különbségéből számíthatjuk ki:

$$\Delta H_r = \sum H_{\text{végtermékek}} - \sum H_{\text{kiindulási anyagok}}$$

A reakcióhő természetesen attól is függ, hogy a végtermékek és a kiindulási anyagok milyen fizikai állapotban vannak. Ha ez mindkét esetben 25 °C és 0,1 MPa, **standard reakcióhőről** (ΔH_k°) van szó. Ez utóbbi kiszámítható pl. oly

módon, hogy a végtermékek képződéshőinek összegéből kivonjuk a kiindulási anyagok képződéshőinek összegét:

$$\Delta H_r^0 = \sum H_{rk}^0, \text{ végtermékek} - \sum H_{rk}^0, \text{ kiindulási anyagok}$$

5.2.3. Égéshő

Bizonyos kémiai folyamatok esetében a kísérő entalpiaváltozást külön névvel is ellátták; ezek közé tartozik pl. a közömbösítési hő és az égéshő. Az oxigénnel való egyesülés rendkívül nagy fontossága miatt (fosszilis energiahordozók felhasználása, biológiai oxidáció) az utóbbi bevezetése különösen indokolt.

A kémiában **égéshő alatt általában az 1 mól anyag oxigénfeleslegben való tökéletes elégetésekor felszabaduló hőmennyiséget értjük**; egysége kJ/mol. A nem meghatározott összetételű anyagok égéshőjét (fa, kőszén, élelmiszer) kJ/kg, ill. kJ/m³ egységben szokás megadni. (A tüzelőanyagok fűtőértéke mindig kisebb, mint az égéshő, ugyanis az égés során felszabaduló hőnek bizonyos része a fűtőberendezés korlátozott hatásfokától eltekintve is kárba vész, mert hőt igye nyel pl. a tüzelőanyag nedvességének felmelegítése és elpárologtatása.)

Az égéshő az ún. kaloriméter segítségével megfelelő pontossággal meghatározható. Ez többek között azért nagy jelentőségű, mert lehetőséget nyújt az élelmiszerek hasznosítható energiatartalmának becsléséhez. Ennek elvi alapját a Hess-törvény képezi.

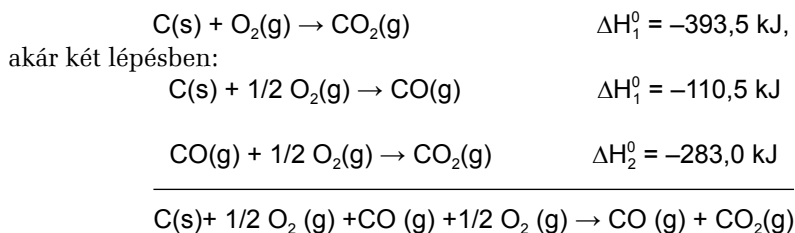
12. táblázat. Néhány vegyület és tápanyag égéshője

Anyag	Égéshő (kJ/g)
Szén (grafit)	–32,8
Hidrogén	–142,9
Metán	–55,8
Acetilén	–32,5
Benzol	–40,8
Etil-alkohol	–29,7
Ecetsav	–14,6
Sztearinsav	–40,1
Glükóz	–16,2
Répacukor	–16,5
Szénhidrátok	–17,2 (–16,8)
Zsírok	–38,9 (–37,8)
Fehérjék	–23,9 (–16,8)

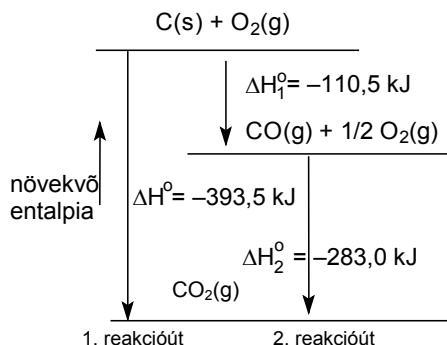
A 12. táblázat néhány anyag égéshőjét mutatja kJ/g-ban. A táblázat adataiból látható, hogy **a hidrogén égéshője a legnagyobb**, ezért a hidrogénben gazdag szénvegyületek égéshője (metán, acetilén, trigliceridek) nagyobb, mint az oxigént is tartalmazó szénvegyületeké (poliszacharidok, cukrok, ecetsav, etilalkohol). A szénhidrátok és a zsírok szervezetben történő „égése” a kémiai égéshővel majdnem azonos entalpiaváltozással jár. Ennek az a magyarázata, hogy a szénhidrátok és a zsírok **szén-dioxiddá és vízzé oxidálódnak mind a szervezetben, mind a kémiai égés során**. A nitrogéntartalmú tápanyagok esetén az élettanilag hasznosítható energiaérték kisebb, mint a kémiai, mivel a nitrogén csak részben oxidálódik, és a szervezetből a madaraknál húgysav, az emlősöknél pedig karbamid formájában ürül ki.

5.2.4. Hess tétele

Hess tétele értelmében **a reakcióhő értéke csak a folyamat kezdeti és végállapotától függ**, és nem függ attól az úttól, amelyen a változás végbemegy (13. ábra). Hess tétele összhangban van az energiamegmaradás törvényével; segítségével kiszámítható a folyamatok entalpiaváltozása. Az előzőek értelmében a szén oxigénnel való egyesülésekor az entalpiaváltozás ugyanakkora, akár közvetlenül történik az égés:



$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = -393,5 \text{ kJ}$$



13. ábra. Hess tétele. A szén égetése szén-dioxid gázzá

Hess tétele alapján **az élelmiszerek kalorimetrálassal meghatározott égéshője támpontot ad a biológiai égés energiatermelésére.** A vizsgált anyagban lévő hidrogén és szén esetében az összehasonlíthatóság többé-kevésbé megvan, mivel az oxidációs végtermék mind a kaloriméterben, mind a szervezetben víz és szén-dioxid. Problematikus azonban ebből a szempontból, mint ahogy már említésre került, a nitrogén (aminosavak), mivel az a kalorimetralás végén nitrogéngáz formában jelenik meg, a szervezetből viszont karbamid ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) formában távozik a vizelettel.

5.2.5. Kötési energiák

A kötési energia annak **az 1 mólnyi anyagra vonatkoztatott energiának az átlagértéke, amely adott típusú kémiai kötés felbontásához szükséges.** Egy másik értelmezés szerint azt az energiát tekintjük kötési energiának, mely akkor szabadul fel, ha egymástól nagy távolságra lévő atomok az adott kötéstípussal egyesülnek. A kötési energiákat az abban részt vevő atomok minősége szabja meg. Kettőnél több atomos molekulákban azonban a többi atom minősége, valamint a kötés molekulán belüli helye is befolyásolja a kötési energiát. Ezért a kötési energiák mellett általában az átlagos jelzőt szoktuk használni.

A kötési energiák az illető anyag egyéb termokémiai adataiból (pl. égéshő) számítható ki a Hess-tétel figyelembevételével. A hidrogén és a klór kötési energiáját az alábbiak mutatják:



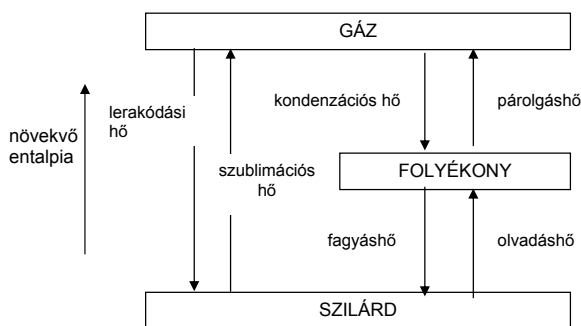
Mindkét reakcióban a kétatomos molekula 1 mólnyi kötése szabadul fel ($6,0226 \cdot 10^{23}$ kötés); a kötési energia az 1 mólnyi anyagban lévő adott típusú kötés képződéshőjének felel meg. A kovalens kötések kötési energiái negatív előjelűek, ami egyrészt utal az exoterm hőváltozásokra, másrészt összhangban van azzal, hogy a molekulák képződése a belső energia, ill. entalpia csökkenésével jár.

Összetettebb szerkezetű molekuláknál a kötési energiákat önkényesen rendeljük az egyes kötésekhez. **Egy bizonyos kötéstípus felszakításához szükséges energia közelítőleg azonos,** függetlenül attól, hogy milyen molekulában található. Így pl. a C–H kötés erősségét azonosnak tekintjük, függetlenül attól, hogy szénhidrogénben, szénhidrátban vagy fehérjében fordul elő, ezért a táblázatban megadott kötési energiák átlagos kötésű energiák, mivel a számítás során feltételezték, hogy a molekulában szereplő azonos típusú kovalens kötés energiája azonos. A valóságban azonban a többatomos molekulák disszociációjakor a C–H kötések felbontása egyenként történik, ezért az első kötés energiája nagyobb pl. a metánban, mint a másodiké, az nagyobb, mint a harmadiké, és az nagyobb, mint a negyediké. **A kötési energiák additivitása lehetővé teszi a molekula képződési hőjének kiszámítását**

is. A számított képződési hő és az égéshőkből kísérletileg meghatározott képződési hő összehasonlításával a molekulaszervezetre lehetett következtetni.

5.2.6. A fizikai folyamatok entalpiaváltozása

Az energiamegmaradás törvényéből következik, hogy **a halmazállapot-változásokat kísérő entalpiaváltozások abszolút értéke független a folyamat irányától**, hogy pl. szilárd halmazállapotból folyékony keletkezik, vagy folyékony halmazállapotból szilárd. Az ellentétes folyamatok, pl. olvadás-fagyás entalpiaváltozásai megegyeznek, az olvadás azonban endoterm, a fagyás pedig exoterm folyamat. Hess tételével megegyezően **a szublimációhő értéke az olvadáshő és a párolgáshő összege** (14. ábra).



14. ábra. A halmazállapot-változásokat kísérő entalpiaváltozások áttekintése

Az ionos vegyületek oldását exoterm vagy endoterm hőváltozás kíséri. Az oldandó anyag részecskéi közötti vonzóerőt energiabefektetéssel lehet legyőzni, míg az oldószer és az oldandó anyag között új kölcsönhatások alakulnak ki, ami energiafelszabadulással jár. A két folyamat energiaváltozásának viszonylagos nagysága szabja meg, hogy a folyamat exoterm vagy endoterm.

Az oldáshő az a hőmennyiség ($\Delta H_{\text{oldás}}$), ami **elnyelődik vagy felszabadul, ha 1 mól anyagból oldószer felhasználásával híg oldatot készítünk**. Az oldáshő a kristályrács szétrombolásához szükséges **rácsenergia** ($H_{\text{rács}} > 0$) és az ún. **szolvatációshő** ($H_{\text{szolvatáció}} < 0$) algebrai összegeként értelmezhető. A szolvatációshő az a hőenergia, ami az oldatba került részecskék szolvátburokának kialakulásakor felszabadul. **Ha az oldószer víz**, a kialakuló szolvátburok és így a szolvatációhő hidrátburoknak és **hidratációhőnek** is nevezhető. Fentiek szerint:

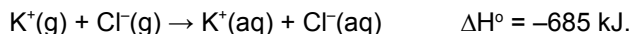
$$\Delta H_{\text{oldás}} = \Delta H_{\text{rács}} + \Delta H_{\text{szolvatáció}}$$

Ha $\Delta H_{\text{rács}} > \Delta H_{\text{szolvatáció}}$,	akkor $\Delta H_{\text{oldás}} > 0$,	vagyis a folyamat endoterm,
Ha $\Delta H_{\text{rács}} < \Delta H_{\text{szolvatáció}}$,	akkor $\Delta H_{\text{oldás}} < 0$,	vagyis a folyamat exoterm.

A kálium-klorid ionjainak disszociációjához szükséges energia pl. azonos – bár ellenkező előjellel – a kristály kialakítását kísérő entalpiaváltozással. A disszociáció mindig endoterm folyamat:



Az oldás második lépése, a szabad ionok hidratációja, exoterm reakció:



Az endoterm disszociáció és az exoterm hidratáció együttesen adja a KCl 1 móljának oldáshőjét:



A NaCl oldáshője endoterm (3,9 kJ/mol), a LiCl oldáshője pedig pl. exoterm (-37,2 kJ/mol).

5.3. Az entrópia és a termodinamika II. főtétele

A kémiai folyamatok a valóságban **határozott irányban önként mennek végbe, megfordításuk csak energiabefektetéssel történhet.** A termodinamikában az „önként” kifejezés a folyamat külső hatástól mentes lejátszódását, az egyensúly felé való irányulását jelenti. **Az önként végbemenő változás megmutatja az irányt, de nem ad információt a reakció lejátszódási idejéről.** A termodinamikailag önként végbemenő folyamatok így nagyon gyorsan és igen lassan is végbemehetnek. A termodinamika I. főtétele csak a teljes energiaváltozást írja le, de nem teszi lehetővé a folyamatok irányának megjósolását.

A kémiai és fizikai folyamatokat az entalpiaváltozás mellett egyéb változások is kísérik. A gázfejlődéssel járó reakciókban az egyik termék gázfázisba lép, és ezzel molekulái számára nagyobb mozgási lehetőség nyílik meg. Ezzel ellentétben a csapadékképződéssel járó reakciókban a hidratált ionok mozgása jelentősen csökken, mivel azok a kristályrácsban jobban rögzítettek, mint a vizes fázisban. A gázfejlődéssel és a csapadékképződéssel járó folyamatban megváltozott a kémiai rendszer rendezettsége; az első esetben a rendezetlenség, a második esetben a rendezettség növekedett. Hasonló változásokkal járnak a fizikai folyamatok is; a víz párolgásakor a gőztérbe kerülő molekulák nagyobb mozgási szabadsággal járó állapotba kerülnek, tehát a rendszer rendezetlensége növekszik.

Bármely makroszkopikus rendszer esetében a rendszer adott állapotát (pl. energiaeloszlását) csak statisztikai átlagban lehet bemutatni. Az átlagértéket leíró makroállapotot a rendszert alkotó atomok vagy molekulák nagyon sokféle

mikroállapota alakíthatja ki. A termodinamika ezért statisztikus jellegű is; eredményei értelmezésében jelentős szerepe van a különböző állapotok egymástól eltérő valószínűségének. **A termodinamikai valószínűség azon mikroállapotok száma, amelyekkel a rendszer adott makroállapota megvalósul.** Kevésbé valószínű a nagyfokú rendezettség, míg sokkal valószínűbb a rendezetlenség. Egy makroszkopikus anyagi rendszer adott állapotának valószínűségét, ill. **a rendezetlenség mértékét az entrópia (S) fejezi ki.** A folyamatot kísérő entrópiaváltozás:

$$\Delta S = S_{\text{végállapot}} - S_{\text{kezdeti állapot}}$$

Minden olyan folyamat, ami növeli a rendszeren belüli mozgások lehetőségét (disszociáció, párolgás, olvadás), az adott struktúra felbomlása, vagyis a rendezetlenség irányába hat, azaz entrópianövekedést eredményez. Az entrópia extenzív sajátság és állapotfüggvény. Mértékegysége: J/K. Az entrópiát közvetlenül mérni nem lehet, ezért Boltzmann javasolta először az entrópia és a valószínűség összekapcsolását. Az entrópia statisztikus leírásában bevezetett termodinamikai valószínűség (Z, melynek értéke 1 és a ∞ között van) a rendszer mikroállapotait viszonyítja a makroállapothoz. Boltzmann egyenlete az entrópiáról:

$$S = k \cdot \ln Z,$$

ahol: k = Boltzmann-féle állandó,

Z = termodinamikai valószínűség.

Tökéletesen rendezett állapotban $Z = 1$ és ekkor $S = 0$. Környezetétől elszigetelt rendszerben **az entrópia az önként végbemenő folyamatokban nő**, mivel a rendezetlen állapot a valószínűbb. Maxwell gondolatkísérletében kimutatta, hogy ha az önként végbemenő folyamatokban az entrópia csökkenne, azaz a rendezettség nőne, akkor a rendszer hasznos munkát végezhetne energiabefektetés nélkül.

5.3.1. A termodinamika II. főtétele

A rendszer és környezetének entrópiája önként végbemenő folyamatokban állandóan nő, azaz:

$$\Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} > 0.$$

Az egyenlet alapján a rendszerben spontán entrópiacsökkenés is lejátszódhat, amit azonban a környezet nagyobb entrópianövekedése ellensúlyoz; így összességében növekszik az entrópia. Az önként végbemenő folyamatok irányát az entrópianövekedés (nyílt rendszereknél a $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ feltétel érvényesülése) szabja meg.

Néhány példa az entrópiánövekedésre önként lejátszódó folyamatokban:

- Gázok kiterjedése állandó hőmérsékleten növeli a rendezetlenséget, mivel a molekulák mozgása nagyobb térben valósulhat meg.
- Folyadékok forrása során a hőmérséklet emelésével ugrásszerűen nő a rendezetlenség.
- Keverés során a részecskék változatosabban helyezkednek el. Azonos hőmérsékletű és nyomású gázok elegyítése csak entrópiánövekedéssel jár, az entalpia változatlanul maradása mellett.

5.3.2. Az abszolút entrópia

A belső energia (entalpia) abszolút értékét nem lehet meghatározni, csak változása mérhető. Ezzel szemben **a rendszer rendezetlensége, entrópiája jól nyomon követhető**. A hőmérséklet csökkenésével a tiszta anyagok részecskéinek mozgási lehetősége csökken, és megfelelően alacsony hőmérsékleten szilárd halmazállapotba kerül, majd 0 K-en megszűnne a kristályt alkotó atomok rezgőmozgása is. Amennyiben tökéletes kristály alakulna ki, ahol minden atom állapota azonos, a makroállapot egyetlen mikroállapottal valósulna meg, ezért **a tökéletes kristály entrópiája $T = 0$ K hőmérsékleten nulla**. Ebből következik az is, hogy az abszolút 0 pontot megközelíteni lehet, de elérni soha. Reális kristályok entrópiája nagyobb, mint nulla $T = 0$ K-en, mert a részecskék a rácshibák és a többféle orientáció miatt változatosan helyezkedhetnek el a térben. Egy anyag abszolút entrópiája egy adott hőmérsékleten az alábbi entrópiákból számolható:

- $T = 0$ K-en számított entrópia, amely függ a molekula geometriájától és a kristályrács szerkezetétől,
- a fázisátmenetek során bekövetkező ugrásszerű entrópiánövekedés,
- a fázisokban lejátszódó hőmérséklet-növekedés, mely növeli az entrópia értékét.

Az abszolút entrópia értékeit az anyagok standard állapotára adják meg. A 13. táblázatban a standard képződési entalpia és az abszolút entrópia értékek találhatók különböző anyagokra. A standard képződési entalpia (ΔH_k^0) egységében kJ, az abszolút entrópia (S°) egységében pedig J szerepel, ezért a táblázatban a ΔH_k^0 értékek mértékegysége 1000-szer nagyobb az S° mértékegységénél. A táblázat S° adataiból látható, hogy a gázok entrópiája nagyobb, mint a folyadékoké. A tiszta, szilárd anyagok entrópiája a legkisebb. Az entrópia a bonyolultabb molekulaszervezettel is növekszik, amire példa a naszcensz oxigén, az oxigénmolekula és az ozon; a víz és a hidrogén-peroxid; valamint a vas, a Fe_2O_3 és a Fe_3O_4 abszolút entrópia értékei. Mindezek összhangban vannak az abszolút entrópia additivitásával.

13. táblázat. Standard képződési entalpia és abszolút entrópia értékek

Anyag	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K·mol)
H (g)	217,5	114,7
H ₂ (g)	0	130,7
O (g)	249,2	161,1
O ₂ (g)	0	205,1
O ₃ (g)	142,7	239,9
Cl ₂ (g)	0	223,1
N ₂ (g)	0	191,6
N ₂ O (g)	82,1	219,9
NO ₂ (g)	33,2	240,1
N ₂ O ₄ (g)	9,2	304,3
NH ₃ (g)	-46,1	192,4
NH ₃ (aq)	-80,3	111,3
H ₂ O (g)	-241,8	188,8
H ₂ O (l)	-285,8	69,9
H ₂ O ₂ (l)	-187,8	109,6
HCl (g)	-92,3	186,9
HCl (aq)	-167,2	56,5
CO (g)	-110,5	197,7
C ₂ H ₅ OH (l)	-277,7	160,7
CH ₃ COOH (l)	-484,5	159,8
Hg (l)	0	76,0
C (s) grafit	0	5,7
Fe (s)	0	27,3
Cu (s)	0	33,2
Ag (s)	0	42,6
Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2	87,4
Fe ₃ O ₄ (s)	-1118,4	146,4
K ₃ [Fe(CN) ₆] (s)	-249,8	426,1

5.3.3. A kémiai reakciókat kísérő entrópiaváltozás

A kémiai reakciókban az entrópia változik, mert változik a molekulák és az ionok száma, mert halmazállapot-változás következik be, és mert változik a részecske geometriája és bonyolultsága. Ezek alapján a folyamatot kísérő **entrópiaváltozá-**

sokat, legalábbis **kvalitatíve, könnyű megjósolni**, de az abszolút entrópiák ismeretében a ΔS° számolására is van lehetőség. A dinitrogén-oxid bomlása során $[2 \text{ N}_2\text{O(g)} \rightarrow 2 \text{ N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}]$ gázfázisú reakcióban kettő mól nitrogén-oxid gázból három mól nitrogén és oxigéngáz keletkezik, ezért nagy entrópiánövekedésre számíthatunk. Az abszolút entrópia értékekből $T = 298 \text{ K}$ -en ΔS° a következőképpen számítható:

$$\Delta S^\circ = (2 \cdot 191,6 \text{ J/K} + 205,1 \text{ J/K}) - 2 \cdot 219,9 \text{ J/K} = 148,5 \text{ J/K}.$$

Azaz ebben a reakcióban az entrópiánövekedés $148,5 \text{ J/K}$.

A szén oxidációja során $[2 \text{ C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ CO(g)}]$ a molekulaszám ugyan csökken, de a gázállapotú anyag mennyisége nő, ezért jelentős entrópiánövekedés várható:

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 197,9 \text{ J/K} - (2 \cdot 5,7 \text{ J/K} + 205,1 \text{ J/K}) = 179,3 \text{ J/K}.$$

Az abszolút entrópia értékekből számolva az entrópiánövekedést $179,3 \text{ J/K}$.

A sósav képződési reakciója $[\text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ HCl(g)}]$ gázfázisban megy végbe; nem változik a molekulák száma, ezért kicsiny az entrópiaváltozás:

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 186,9 \text{ J/K} - (130,7 \text{ J/K} + 223,1 \text{ J/K}) = 20,0 \text{ J/K}.$$

Ebben az esetben az entrópiaváltozás 10-15%-a az előbbi két folyamaténak.

Az ammóniaszintézis során $[\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ NH}_3\text{(g)}]$ 4 mól kiindulási anyagból 2 mól termék keletkezik, ezért nagy entrópiacsökkenés várható:

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 192,4 \text{ J/K} - (191,6 \text{ J/K} + 3 \cdot 130,7 \text{ J/K}) = -198,9 \text{ J/K}.$$

Az entrópiacsökkenés mértéke az ammóniaszintézis esetében $-198,9 \text{ J/K}$.

5.4. Szabadentalpia és szabadenergia

A természetben **önként végbemenő folyamatok a termodinamika I. főtétele szerint az entalpiacsökkenés, a termodinamika II. főtétele szerint pedig az entrópiánövekedés irányába mennek végbe**. Gibbs 1876-ban a spontán jelleg két kritériumát egyesítette; szerinte egy önként lejátszódó folyamat entalpia- (vagy belsőenergia-) csökkenése két részből tevődik össze:

- az egyik rész szabadon átalakítható az energia más fajtájává, vagyis a rendszer munkavégző képességét jelenti,

– a másik rész ahhoz szükséges, hogy adott hőmérsékleten tartva a rendszert biztosítsa annak rendezettségét (rendezetlenségét), ezért munkává nem alakítható át.

Fentiek szerint tehát,

entalpia = szabadentalpia + át nem alakítható energia, azaz:

$$H = G + T \cdot S,$$

ahol: G = szabadentalpia, ami a rendszer maximális munkavégző képességét jelenti az egyensúlyi állapot eléréséig,
a $T \cdot S$ szorzat pedig a munkává át nem alakítható energiát jelöli.

Ennek értéke $T = 0$ K-en nullává válna, amiből az következik, hogy csak abszolút nulla hőmérsékleten lenne az entalpia teljesen átalakítható hasznos munkává ($H = G$). A szabadentalpia-változást szintén a kezdeti és a végállapot határozza meg, melynek értéke állandó nyomás esetén:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

A fenti egyenlet segítségével megjósolható a **folyamatok spontán lejárásdátása**:

- ha $\Delta G < 0$, akkor a folyamat exergonikus és önként végbemegy,
- ha $\Delta G > 0$, akkor a folyamat endergonikus és önként nem járásdát le,
- ha $\Delta G = 0$, akkor a rendszer termodinamikai egyensúlyi állapotban van.

A Gibbs-féle szabadentalpia-változás meghatározza a kémiai folyamatok irányát. Az önként végbemenő reakciók szabadentalpia-csökkenéssel járnak, melynek során a rendszer **egyensúlyba** kerül környezetével, amikor $\Delta G = 0$, azaz a ΔG által biztosított **hasznos munkavégzés lehetősége megszűnik**. Állandó térfogaton lejárásdátó reakciókban az entalpiaváltozás helyett a belsőenergia-változással kell számolni, mivel itt nincs térfogati munka. Az ilyen folyamatok hasznos munkavégzését a szabadenergia-változás (ΔF) adja meg:

$$\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S.$$

A **szabadenergiát és a szabadentalpiát termodinamikai potenciálfüggvényeknek** is nevezzük, mivel hasonló szerepet töltenek be a termodinamikában, mint a potenciális energia fogalma a mechanikában.

Mind a szabadentalpia, mind a szabadenergia állapotfüggvény és extenzív sajátosság; mértékegységük a joule (J). Mindkettő definiálására használt egyenletben ugyanaz a tag, a $T \cdot S$ szerepel. Ennek izoterm körülmények közötti megváltozása a $T \cdot \Delta S$, amely **az entalpia vagy az energia munkává át nem alakítható részét, az ún. kötött energiát jelöli**. Tehát a ΔG és a ΔF az entalpia, ill. belső energia munkavégzésre felhasználható része, ezért **a szabadentalpia-, ill.**

szabadenergia-változást az önként végbemenő folyamatok hajtóerejének tekintjük, ami a folyamat előrehaladtával a nullához tart.

Megfelelő körülmények között azonban olyan termodinamikai folyamatok is végbemehetnek, amelyek önmagukban véve szabadentalpia-növekedéssel járnak. Ezek a folyamatok úgy játszódnak le, hogy **végbemenetelüket egy nagymértékű szabadentalpia-csökkenéssel járó folyamat elősegíti**. Egy $\Delta G_1 > 0$ szabadentalpia-változással járó reakció pl. végbemehet, ha hozzá egy $\Delta G_2 < 0$ szabadentalpia-változással járó reakció kapcsolódik, és $\Delta G_2 > \Delta G_1$. Ekkor ugyanis

$$\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0.$$

Az ún. kapcsolt reakciókra számos példát szolgáltat a biokémia, melyről a későbbiekben még lesz szó.

A szabadenergia- és szabadentalpia-változások hőmérsékletfüggőek. Külön figyelemre méltó a $T \cdot \Delta S$ tag, melynek jelentősége annál nagyobb, minél magasabb hőmérsékleten játszódik le a folyamat. A hőmérséklet hatása oly mértékű lehet, hogy a ΔG vagy ΔF negatívvá válhat, és így a folyamat önként lejátszódása szempontjából sem közömbös. A 14. táblázat a hőmérséklet befolyását mutatja a kémiai reakciók lejátszódására.

14. táblázat. A hőmérséklet hatása a kémiai reakciók lejátszódására

ΔH	ΔS	ΔG	A reakció önként lejátszódik
–	+	–	minden hőmérsékleten
+	–	+	semmilyen hőmérsékleten
–	–	– / +	alacsonyabb hőmérsékleten
+	+	+ / –	magasabb hőmérsékleten

A táblázatból látható, hogy az exoterm reakciók nem játszódnak mindig le spontán, azaz nem szükségszerűen exergonikusak. Endoterm reakciók is végbemehetnek önként, ha a reakció során az entrópia növekszik, és a hőmérséklet is megfelelően magas.

5.4.1. Standard szabadentalpia

A szabadentalpia értéke függ a rendszer tömegétől és hőmérsékletétől, a gázok esetében még a nyomástól, az oldatok esetében pedig még a koncentrációtól is. Az összevethetőség és a változások kiszámíthatósága céljából vezették be a **standard-szabadentalpia** (G°) fogalmát, ami alatt **1 mól anyag szabadentalpia-tartalmát értjük 0,1 MPa nyomáson és 298 K hőmérsékleten**. Mértékegysége a J/mol. Oldatok esetében a definícióba még az is beletartozik, hogy a reakciópartnerek

koncentrációja egységnyi, azaz 1 mol/dm^3 . Biológiai rendszerek esetében még azt is kikötjük, hogy a pH-értéke 7. Ez utóbbi esetében a szabadentalpia jelölése: G' . Megállapodás szerint a kémiai elemek standard belsőenergiája (E°), standard entalpiája (H°) és standard szabadentalpiája (G°) is nulla. Ez arra a halmazállapotra, ill. módosulatra vonatkozik, amely standard körülmények között a legstabilabb.

A standard állapotú kiindulási anyagokat és termékeket feltételezve a Gibbs-féle egyenletből következtethetünk a kémiai reakciók lejátszódásának alapvető feltételeire:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ.$$

Ha ΔH° és ΔS° előjele ellentétes, akkor a folyamat iránya:

- önként lejátszódik ($\Delta H^\circ < 0$ és $\Delta S^\circ > 0$),
- önként soha nem megy végbe ($\Delta H^\circ > 0$ és $\Delta S^\circ < 0$).

A többi esetben a hőmérséklet lényegesen módosítja a spontán lejátszódást.

5.4.2. A standard szabadentalpia-változás és a kémiai egyensúly

Egy egyensúlyra vezető kémiai reakciókban



a szabadentalpia-változás adott időpillanatban:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]_{ne} \cdot [D]_{ne}}{[A]_{ne} \cdot [B]_{ne}},$$

ahol a koncentrációk a kiindulási anyagok és a termékek egy t időpontban mért nem egyensúlyi (ne) koncentrációit jelölik. A ΔG° az A, B, C és D anyag standard szabadentalpia értékeiből számítható 1 mól koncentráció esetén. A reakció előrehaladtával kialakul az egyensúlyi állapot, amikor a $\Delta G = 0$, és amikor az egyenletben szereplő koncentrációk az egyensúlyi koncentrációkat jelölik:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

Mivel az utóbbi egyenletben szereplő tört definíciószerűen a kémiai egyensúlyi állandót jelenti, vagyis:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

Az egyenletbe behelyettesítve az egyensúlyi állandót, némi átrendezés után az alábbi egyenlőség írható fel:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K.$$

Áttérve a 10-es alapú logaritmusra, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\Delta G^\circ = -2,303 \cdot RT \cdot \log K.$$

Ha az **egyensúlyi állandót** ismerjük, ezen összefüggés alapján tájékozódhatunk arról, hogy a **kémiai folyamat önként végbemehet-e vagy sem**. Önként lejátszódó folyamatokban $\Delta G^\circ < 0$, ezért $K > 1$, azaz standardállapotú anyagokból kiindulva a termékek koncentrációja egyensúlyban nagyobb, mint a kiindulási anyagoké. Ha viszont $K < 1$, $\Delta G^\circ > 0$, valószínű, hogy a reakció önként nem megy végbe. Természetesen így általában csak becslésre van lehetőségünk, mivel többnyire nem standard állapotban lezajló történésekkel foglalkozunk. A 15. táblázat adatai a biokémiai folyamatoknál szokásos pH = 7 értéken mért szabadentalpia-változást (a ΔG° -t) hasonlítja össze az egyensúlyi állandóval. A biokémiai reakciókra vonatkozó standard szabadentalpia-változás egységnyi vízkoncentrációra és semleges pH-ra vonatkozik.

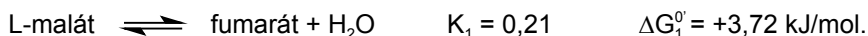
A kémiai reakció lejátszódásának tényleges hajtóereje a ΔG , a különböző folyamatok összehasonlítására pedig a ΔG° használható. Egy adott reakcióban a ΔG viszonyát a ΔG° -hoz a kezdeti koncentrációk aránya szabja meg, a folyamat tényleges irányát viszont a ΔG határozza meg.

15. táblázat. A ΔG° és K összefüggése 25 °C-on

ΔG° (kJ/mol)	K
22,6	10^{-4}
16,95	10^{-3}
11,30	10^{-2}
5,65	10^{-1}
0	1
-5,65	10
-11,30	10^2
-16,95	10^3
-22,60	10^4

5.4.3. Szabadentalpia-változás néhány biokémiai reakcióban

A kémiai reakciók a sejtekben nem elszigetelten játszódhatnak le, hanem párhuzamosan, sorozatreakciókban, ill. körfolyamatokban. Így válik érthetővé az, hogy szabadentalpia-növekedéssel járó (tehát termodinamikailag kedvezőtlen) reakciók is végbemennek akkor, amikor szabadentalpia-csökkenéssel járó reakcióval kapcsolódnak össze. Ezt lehet szemléltetni az L-malát átalakulásán L-aszpartattá:



Ez a reakció a fumaráton keresztül az erősen exergonikus



reakcióhoz kapcsolódik, és így végső soron egy **szabadentalpia-csökkenéssel járó összetett folyamat valósul meg**. Ebben a reakciósorban az első lépés endergonikus, ezért az L-malát koncentrációja közel ötszöröse a fumaráténak; a második reakció exergonikus, ez a lépés teljesen lejátszódik. A két részfolyamat együttesen szabadentalpia-csökkenést hoz létre:

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = -11,68 \text{ kJ/mol} < 0.$$

Ha az ennek megfelelő egyensúlyi állandót K -val jelöljük, a legutóbbi egyenlőség helyett az alábbi is felírható:

$$-RT \ln K = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2, \text{ amiből}$$

$$K = K_1 \cdot K_2 = 111.$$

Tehát az egyensúly az L-aszpartát képződés irányába tolódik el.

A tápanyag-molekulák szabadentalpia-tartalmának felhasználásában és a szabadentalpia-növekedéssel járó makromolekulák szintézisében központi szerepet töltenek be a foszfátartalmú köztitermékek. A foszfátcsoport átvitelét kísérő szabadentalpia-változások összehasonlítására ezen intermedierek hidrolízisenergiáit használjuk fel. A foszfátcsoport hidrolízise során a pH-tól függően foszforsav, ill. a foszforsav anionjai keletkeznek. A 16. táblázat néhány intermedier hidrolízisenergiáit mutatja.

(ATP, ADP, AMP: adenozin-tri-, di- és monofoszfát). A táblázatból látható, hogy sok vegyület hidrolízise nagy szabadentalpia-csökkenéssel jár, másoké viszont csak csekély mértékű. A foszfoenol-piruvát hidrolíziséhez kapcsolódhat szabadentalpia-növekedésével járó folyamat, mint amilyen pl. az ATP szintézise.



A reakcióban P_i -vel jelöltük a foszfátion különböző formáit $\text{pH} = 7,0$ -en.

Az ATP-szintézishez szükséges energia megegyezik a hidrolízisenergiával, csak azzal ellentétes előjelű. A két reakció együttes mérlege:



ami spontán lejátszódó folyamatot mutat.

16. táblázat. Foszfátartalmú intermedierek hidrolízisenergiája 25 °C-on, $\text{pH} = 7,0$ esetén

Intermedier	ΔG° (kJ/mol)
Foszfoenol-piruvát	-61,9
Karbamoil-foszfát	-51,5
1,3-difoszfo-glicerát	-49,4
Acetil-foszfát	-46,8
Kreatin-foszfát	-43,1
Pirofoszfát	-33,5
$\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$	-40,2
$\text{ADP} \rightarrow \text{AMP} + \text{P}_i$	-36,0
$\text{AMP} \rightarrow \text{Adenozin} + \text{P}_i$	-9,2
Glükóz-6-foszfát	-13,8
Glicerinaldehid-3-foszfát	-10,0

A hidrolízis-reakciók nagy szabadentalpia-csökkenése ($\Delta G^\circ < -30 \text{ kJ/mol}$) az intermedier és a foszfátion szerkezetével magyarázható. A tetraéderes hibridálapotú foszfátion négy kovalens σ -kötést alkot négy oxigénatommal a foszfátionban, míg az ötödik kovalens π -kötés 1-1 oxigénatomhoz lokalizálódik. A kialakuló négy határszerkezet rezonanciája delokalizálja a π -kötést (1 σ - és 1/4 π -kötést hozva létre a foszfor és oxigénatomok között), alacsonyabb energiaállapotot kialakítva. Az intermedierekben található foszfátcsoport (ATP-ben savanhidrid kötésben) rezonanciája nem, vagy csak részben érvényesül, ezért energiatartalma magasabb. Vízzel való reakciója során szabadul fel ez az energia, amikor a foszfátion rezonanciája teljessé válik.

6. fejezet

Halmazállapotok

6.1. Anyagi halmazok

A termodinamikai rendszerek mindig nagyszámú kémiai részecskéből állnak, és ún. anyagi halmazokat alkotnak. A két- vagy többfázisú rendszerek különböző tulajdonságokkal rendelkező halmazokból állnak. Az anyagi halmazok minőségileg más anyagformákat jelentenek, mint az azokat alkotó atomok vagy molekulák. Alapvető fizikai tulajdonságaik szerint az anyagi halmazokat három csoportba, nevezetesen a gázok, a folyadékok és a szilárd testek közé sorolják; ennek megfelelően **gáz-, folyékony és szilárd halmazállapotot különböztetünk meg**. A hőmérséklettől és a nyomástól függően az azonos fajta részecskékből álló anyagi halmazok is különböző halmazállapotban lehetnek. Megfelelő mértékű hűtés hatására **a gázhalmazállapotú anyagok cseppfolyósodnak**, majd a további hőmérséklet-csökkentés végül **szilárd halmazállapotot eredményez**. Kézenfekvő magyarázata ennek az, hogy a részecskék kinetikus energiája csökken, s mindinkább érvényesülnek az azok közötti kölcsönhatások. **A nyomásnövelés**, ha nem jár együtt jelentős felmelegedéssel, végső soron szintén **a cseppfolyósodást, majd a szilárd állapot bekövetkezését eredményezi**. Ez esetben ugyancsak a kölcsönhatások válnak meghatározókká, mivel a nyomás növelésével csökken a részecskék átlagos távolsága.

Ezekben a halmazállapotokban eltérő a molekulák távolsága, azok kinetikai energiája és a molekulák közötti vonzóerő nagysága. A kinetikai energiák növelésével az alkotórészek egymástól távolodnak, erősebb molekuláris kölcsönhatások esetén viszont közelebb kerülnek egymáshoz, ezért **a kinetikai energia és a molekuláris kölcsönhatások nagyságának viszonya szabja meg a halmaz részecskéi közötti átlagos távolságokat**. A részecskék kinetikai energiáját a halmaz hőmérséklete, a részecskék közötti kölcsönhatásokat pedig az anyagszerkezettől függő elsődleges vagy másodlagos kémiai kötőerők szabják meg.

6.2. Gázhalmazállapot

Gázok esetében tehát a részecskék átlagos kinetikus energiája meghaladja a részecskék közötti átlagos vonzóerő nagyságát, ezért a részecskék egymástól saját méretükhöz viszonyítva távol helyezkednek el. Ez a távolság széles tartomány-

ban változhat anélkül, hogy a részecskék közt lényeges kölcsönhatás alakulna ki, ezért **a gázok összenyomhatók**; a nyomás növelésével csökken a részecskék közötti távolság, ezért a gáz térfogata kisebb lesz. Mivel a részecskék gázhalmazállapotban nagy sebességgel mozognak, rövid idő alatt a méretüknek megfelelő távolság sokszorosát teszik meg, így **a rendelkezésükre álló teret teljesen kitöltik**, sűrűségük kicsi, térfogat-növekedéskor kiterjednek.

A **tökéletes gáz kritériumai** az alábbiak:

- a gázmolekulák saját térfogata a gáz által betöltött térfogathoz képest elhanyagolható,
- a részecskék az ütközésektől eltekintve sem vonzó, sem taszító hatást nem fejtenek ki egymásra,
- az egymással vagy az edény falával történő ütközés rugalmas (a részecskéknek az edény falával való ütközése okozza a gáz nyomását),
- a gázmolekulák sebességét és kinetikai energiáját a gáz hőmérséklete szabja meg, a kinetikai energia (E_k) a következő képlettel írható le:

$$E_k = \frac{m \cdot u^2}{2} ,$$

ahol: m = a részecskék tömege,

u = a részecskék átlagsebessége,

- azonos hőmérsékleten azonos számú gázmolekula kinetikai energiája, függetlenül a gáz anyagi minőségétől, azonos.

A **reális gázok kritériumai** ezzel szemben az alábbiak:

- a részecskék között fennálló kölcsönhatások nem hanyagolhatók el, így ezek esetében az általános gáztörvény csak közelítő tájékoztatást ad az állapotjelzők közötti összefüggésekről,
- a részecskék saját térfogata a gáz által betöltött térfogathoz képest nem elhanyagolható.

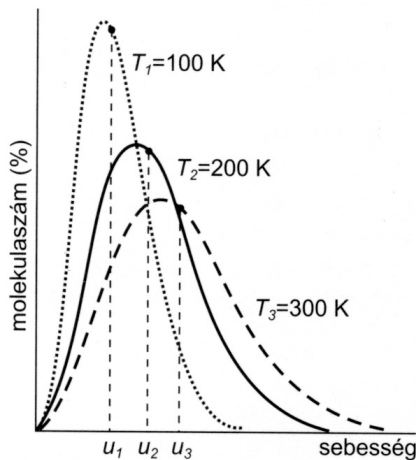
Tipikusan reális gázokat képeznek a könnyen cseppfolyósítható anyagok (szén-dioxid, kén-dioxid, kloroform, klór stb.). Permanens dipólusmomentum létezése a molekulában növeli a tökéletes gázállapottól való eltérést, és a molekulák polarizálhatósága is ebbe az irányba hat.

6.2.1. A kinetikus gázelmélet

A **kinetikus gázelmélet** szerint a részecskék állandó, rendezetlen mozgásban vannak, az egyes atomok, molekulák a tér bármely irányába egyenes vonalú mozgást végeznek mindaddig, míg az edény falával vagy egymással nem ütköznek. Az ütközések következtében az egyes molekulák sebessége egyrészt folyton változik, másrészt a körülményektől függően bizonyos sebességhatárok között

a legkisebb és a legnagyobb sebességet is felveheti. Az egyes molekulák sebességét külön-külön nem lehet meghatározni, de **a molekulák sebességeloszlása adott hőmérsékleten állandó**, amit a Maxwell–Boltzmann-féle sebességeloszlási görbével lehet leírni. Egy bizonyos hőmérsékleten a görbék maximuma a legvalószínűbb sebességnél van, amellyel a molekulák legnagyobb része mozog, de a gázban ennél kisebb és nagyobb sebességgel mozgó molekulák is megtalálhatók.

Statisztikailag kiszámítható az átlagos sebesség, ami a legvalószínűbb sebességhez közeli érték, de azzal nem egyezik meg. A hőmérséklet növelésével az eloszlási görbék maximuma és a részecskék átlagos sebessége a nagyobb sebességtartományok felé tolódik el (15. ábra).



15. ábra. Azonos számú molekulát tartalmazó ideális gáz sebességeloszlása különböző hőmérsékleteken

A tökéletes gázok esetén a gázhalmazállapot három állapotjelzővel, a nyomással (P), a térfogattal (V) és a hőmérséklettel (T) egyértelműen jellemezhető, azonos számú molekula (n) esetében. Az állapotjelzők egymástól függenek; **két állapotjelző a harmadikat egyértelműen megszabja**. Így pl. adott mennyiségű gáz nyomása és hőmérséklete meghatározza a gáz térfogatát. Az állapotjelzők közötti összefüggéseket a gáztörvények írják le.

6.2.2. A tökéletes gázokra vonatkozó törvények (gáztörvények)

A **Boyle–Mariotte-törvény** a nyomás és a térfogat összefüggése állandó hőmérsékleten. **Adott mennyiségű gáz nyomásának és térfogatának szorzata állandó hőmérsékleten konstans:**

$$k = P \cdot V \quad (T \text{ állandó}),$$

vagyis a gáz térfogata fordítva arányos a gáz nyomásával:

$$V = k \cdot \frac{1}{P} \quad (k \text{ állandó}).$$

Az oxigén példáján bemutatva a Boyle–Mariotte-törvényt, a nyomás és a térfogat viszonyáról 273 K-en a 17. táblázat ad felvilágosítást. A táblázatból látható, hogy a nyomás és a térfogat szorzata széles tartományban állandó marad.

17. táblázat. 1 g O₂-gáz térfogatának változása a nyomással (T = 273 K)

P (MPa)	V (dm ³)	P × V
0,025	2,800	0,070
0,050	1,400	0,070
0,100	0,699	0,069
0,500	0,139	0,069

A Boyle–Mariotte-törvény szerint egy gáz két különböző állapotára a nyomás és a térfogat között az alábbi összefüggés érvényes:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2,$$

ahol P₁ a kezdeti állapotnak megfelelő nyomás V₁ kezdeti térfogaton, melyek segítségével a végállapotban mért nyomás, P₂, és a végállapotban mért térfogat, V₂ meghatározható:

$$P_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{vagy} \quad V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2}.$$

A kinetikus gázelmélet értelmében, ha állandó hőmérsékleten csökken a gáz térfogata, akkor kinetikus energiája nem változik, a térfogatcsökkenés miatt viszont ugyanazon számú és energiájú molekula gyakrabban ütközik egymással és az edény falával, melynek következtében nagyobb lesz a gáz nyomása.

A **Gay–Lussac-törvény** a térfogat és a hőmérséklet összefüggése állandó nyomáson. **Állandó nyomáson egy adott mennyiségű gáz térfogata egyenesen arányos annak hőmérsékletével.** Az ideális gáz térfogatát a hőmérséklet függvényében ábrázolva egyenest kapunk, ami a hőmérséklet-tengelyt 0 K-nél (–273,15 °C-nál) metszi. Ez az a hőmérséklet, ahol az ideális gáz megszűnne létezni, azaz a térfogata nulla lenne. Egy gáz térfogata azonban soha nem lesz nulla, és ezért ezt a

hőmérsékletet, **az abszolút nulla fokot**, a lehetséges legalacsonyabb hőmérsékletet **soha nem lehet elérni**.

Kelvin az abszolút nulla fok ismeretében bevezette az abszolút hőmérsékleti skálát (T), mely a Celsius hőmérsékleti skálával (t) a következő összefüggésben van:

$$T = t + 273,15,$$

ahol: T = abszolút hőmérséklet, egysége K,

t = a Celsius-fokokban mért hőmérséklet (°C).

A Gay–Lussac-törvény szerint állandó nyomáson a gáz térfogata és abszolút hőmérséklete közötti összefüggés az alábbi:

$$V = k' \cdot T, \quad \text{vagy:} \quad \frac{V}{T} = k' \quad (P = \text{állandó}),$$

ahol: k' = állandó.

A gáz különböző állapotaira alkalmazva a törvényt állandó nyomáson az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

Állandó térfogaton ($V_1 = V_2$) a nyomás és a hőmérséklet összefüggése az alábbi:

$$\frac{P}{T} = k'', \quad \text{ahol:} \quad k'' = \text{állandó}.$$

Ezt az összefüggést alkalmazva a gáz két különböző állapotára az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

A Boyle–Mariotte- és a Gay–Lussac-törvények egyesítésével a nyomás, a hőmérséklet és a térfogat között összefüggés állapítható meg, melyet **az egyesített gáztörvény** fogalmaz meg:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \text{állandó}.$$

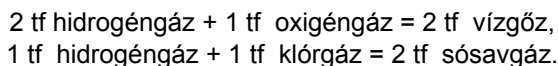
A gáz két különböző állapotára pedig az alábbi összefüggés írható fel:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}.$$

6.2.3. A vegyülő gázok térfogatának viszonyai

A Gay–Lussac-törvény szerint azokban a reakciókban, ahol gázok reagálnak egymással és/vagy gázhalmazállapotú termékek keletkeznek, **a reagáló és a képződő gázok térfogatai úgy aránylanak egymáshoz, mint az egyszerű egész számok.**

Így pl.:



Avogadro, felismerve azt, hogy az arányok alapján molekulák, ill. atomok is reagálhatnak egymással, törvényében **(az Avogadro-törvény)** kimondja, hogy azonos nyomású és hőmérsékletű gázok azonos térfogatai azonos számú molekulákat tartalmaznak. Állandó nyomáson és hőmérsékleten a gázok térfogata arányos a molekulaszámmal (n):

$$V = k'' \cdot n, \quad \text{vagy:} \quad k'' = \frac{V}{n}, \quad \text{ahol:} \quad k'' = \text{állandó.}$$

A gáz két különböző állapotára alkalmazva az összefüggést állandó nyomáson és hőmérsékleten az alábbiakat kapjuk:

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}.$$

6.2.4. Az egyetemes gáztörvény

Boyle–Mariotte, Gay–Lussac és Avogadro törvényének egyesítésével le tudjuk írni a gáz három állapotjelzője (P , V , T), valamint a gáz mólban kifejezett anyagmennyisége (n) közötti viszonyokat. A fenti három törvény szerint a gáz térfogata az alábbi összefüggés írható fel:

$$V = k \cdot \frac{1}{P} \quad \text{Boyle–Mariotte-törvény,}$$

$$V = k' \cdot T \quad \text{Gay–Lussac-törvény,}$$

$$V = k'' \cdot n \quad \text{Avogadro-törvény.}$$

Ha az egyenletekben szereplő három állandót (k , k' , k'') egyetlen állandóba vonjuk össze és R -rel jelöljük, akkor a három egyenlet segítségével a térfogatra az alábbi összefüggést kapjuk:

$$V = R \cdot \frac{1}{P} \cdot T \cdot n,$$

mely szerint **a térfogat egyenesen arányos a hőmérséklettel, az anyagmennyiséggel és fordítottan arányos a nyomással**. A fenti egyenletet átrendezve az **egyetemes gáztörvényt** leíró összefüggéshez jutunk:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

Mivel a gázok térfogata a nyomástól és a hőmérséklettől is függ, ezért a gázok térfogatából még nem tudunk következtetni a gázok mennyiségére. A mennyiség akkor hasonlítható össze, ha térfogatukat állandó nyomásra és hőmérsékletre vonatkoztatjuk. **Bármely tökéletes gáz 1 móljának térfogata 273,15 K hőmérsékleten és 0,1 MPa nyomáson 22,41 dm³.** A normál nyomás és hőmérséklet, valamint az ezekhez tartozó normál térfogat ismeretében az R gázállandó értéke normál körülményekre vonatkoztatva az alábbi:

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{\left(101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right) \cdot (0,0224136 \text{ m}^3)}{(1 \text{ mol}) \cdot (273,15 \text{ K})} = 8,31433 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6.2.5. A diffúzió – Graham törvénye

A Graham-törvény szerint, ha egymástól fallal elválasztott edényben két különböző minőségű A és B gáz van, akkor a válaszfal eltávolítása után a kétféle gáz keveredik, azaz az edény mindkét részében megtalálható (16. ábra). Azt a jelenséget, amikor **két vagy több anyag részecskéi rendezetlen mozgásuk és ütközéseik révén homogén elegyet kialakítva keverednek, diffúciónak nevezzük**. A Graham-törvény szerint a gáz diffúziójának sebessége (u) fordítottan arányos a gázok sűrűségének (ρ) négyzetgyökével.

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\sqrt{\rho_2}}{\sqrt{\rho_1}}.$$

Az egyetemes gáztörvény felhasználásával egy m tömegű gáz sűrűsége az alábbiak figyelembevételével kiszámítható:

$$n = \frac{m}{M},$$

ahol: m = a gáz tömege,
M = molekulatömeg.

Behelyettesítve az egyetemes gáztörvény egyenletébe:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T,$$

amiből a gáz sűrűsége ($\rho = m/V$) kifejezhető:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}.$$

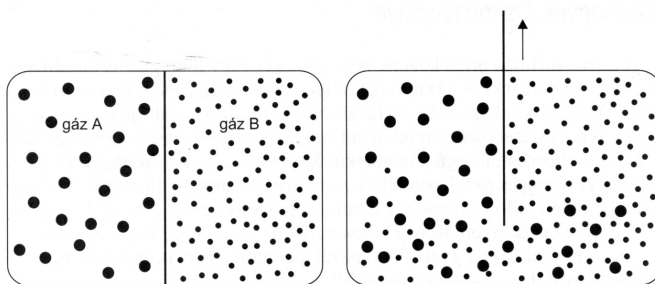
Két különböző gáz sűrűségének viszonya azonos nyomáson és hőmérsékleten:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{P \cdot M_1 / R \cdot T}{P \cdot M_2 / R \cdot T} = \frac{M_1}{M_2},$$

amit a Graham-törvény egyenletébe helyettesítve:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}},$$

vagyis **a gázok diffúziójának sebessége fordítottan arányos a gáz molekulatömegének négyzetgyökével.** A fenti képlet segítségével a diffúziósebesség alapján a gázok molekulatömege meghatározható.



16. ábra. A diffúzió gázelegyekben

6.2.6. Gázelegyek Dalton-törvénye

A gázok diffúziója során keletkezett gázelegyek nyomását a gázelegyen lévő eltérő minőségű részecskéknek az edény falával történő ütközése alakítja ki. Az elegy mindegyik összetevője rendelkezik egy parciális (részleges) nyomással. Mivel a különböző részecskék közt nincs kölcsönhatás, **az egyes gázok parciális nyomása akkora, mintha a rendelkezésre álló teret a többi komponenstől függetlenül töltené ki** azonos hőmérsékleten és nyomáson. Dalton törvénye szerint

a gázelegy nyomása egyenlő az elegyet alkotó gázok parciális nyomásainak összegével:

$$P = P_a + P_b + P_c + \dots + P_i,$$

ahol a, b, c, i a gázelegy összetevőit jelöli.

A gázelegy valamely i komponensére nézve az egyetemes gáztörvényt alkalmazva:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T,$$

ahol: n_i = az i komponens anyagmennyisége,

P_i = az i komponens parciális nyomása, ami az i komponens $x_i = n_i/\Sigma n$ móltörtjének és a gázelegy P össznyomásának a szorzata:

$$P_i = x_i \cdot P.$$

6.2.7. Reális gázok

Az előzőek során ismertetett gáztörvények alapján számított értékek csak akkor egyeznek meg a mérési adatokkal, ha a gáz tökéletes gázként viselkedik. A kinetikus gázelméletben ismertetettek szerint **alacsony nyomáson és magas hőmérsékleten minden gáz tökéletes gázként viselkedik. Alacsony hőmérsékleten és nagy nyomáson azonban a mért adatok eltérnek a gáztörvényekből számítottaktól; a gáz reális gázként viselkedik.** Ilyen körülmények között a gáz térfogata annyira csökken, hogy a molekulák saját térfogata már nem lesz elhanyagolható a gáz által betöltött térfogathoz képest. Ezért a gáz által rendelkezésre álló térfogat a molekulák által elfoglalt térfogattal kisebb lesz a gáztartály teljes térfogatánál.

A nyomás nagymértékű növelésekor a térfogat kisebb mértékben csökken az ideális gáztörvény alapján vártnál. Mivel még a kémiaiilag indifferens nemesgázok is cseppfolyósíthatók, ezért a gázmolekulák között ható erőket nem lehet elhanyagolni. Van der Waals, felismerve az intermolekuláris erők jelentőségét, megalkotta **a reális gázok tulajdonságainak leírására az ún. van der Waals-féle állapotegyenletet:**

$$\left(P_k + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T,$$

ahol a és b az ún. van der Waals-állandók, melyek jellemzők az anyagi minőségre, n pedig a gáz anyagmennyisége (mol).

Különböző gázok esetében az egyetemes gáztörvénytől való eltérés a molekulák közötti kölcsönhatások különbségével magyarázható. A nagyobb molekulák között nagyobb a másodlagos kölcsönhatások valószínűsége, melynek

következtében akadályozzák a felülettel történő ütközést, csökkentve ezzel a gáz nyomását. A nyomás csökkenése annál nagyobb, minél nagyobb az anyagmenyiség (n), fordítottan arányos a térfogat négyzetével, és függ az anyagi minőségre jellemző állandótól (a). Ezért a kísérletileg talált kisebb nyomást (P_k) egy $n^2 \times a/V^2$ tényezővel meg kell növelni, hogy elérjük az ideális gáztörvény szerinti nyomást (az egyenlet bal oldalának első tényezője):

$$P = P_k + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}.$$

A nyomás növelésével a gáz térfogata kisebb lesz és közelíti a gáz saját térfogatát. A reális gázok térfogatának számításánál ezért figyelembe kell venni az anyagmenyiséget (n) és a gáz minőségére jellemző állandót (b), melyek segítségével a gáz rendelkezésére álló üres térfogat:

$$V_0 = V - n \cdot b,$$

(az állapot-egyenlet bal oldalának második tényezője), ahol V az edény térfogata, ami azonos az ideális gáz térfogatával.

6.3. Folyékony és szilárd halmazállapot

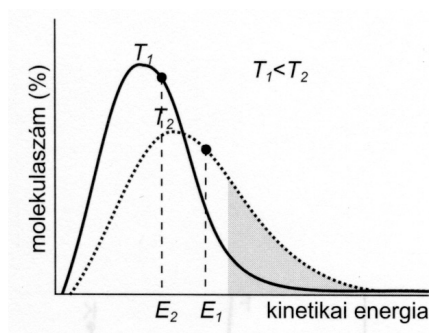
A folyékony és szilárd halmazállapot esetén az azokat felépítő részecskék sebesség- és energiaeloszlásának jellemzésére a molekulák kinetikus elmélete alkalmazható, mivel **a részecskék folyékony vagy szilárd halmazállapotban is állandó mozgásban vannak.** A kinetikus elmélet szerint a folyékony, ill. szilárd halmazállapot jellemzői az alábbiak:

- a részecskék között számottevő a vonzóerő,
- a vonzó- és a taszítóerők egyensúlyának megfelelően a részecskék meghatározott távolságban helyezkednek el egymástól,
- a folyadékok és a szilárd testek térfogata viszonylag állandó, és nagy erőhatásokra is csak igen kis mértékben változik,
- a részecskék kinetikai energiája a folyadékokban is és a szilárd anyagokban is az abszolút hőmérséklettel arányos.

A folyadék és a szilárd halmazállapot közötti alapvető különbség a részecskék mozgási szabadságában van. A folyadékokban a részecskék állandó, rendezetlen mozgásban vannak, amit a folyadékok diffúziója, párolgása és könnyen bekövetkező alakváltozása bizonyít. A szilárd anyagok részecskéi rögzítettek, legfeljebb rezgőmozgást végeznek, háromdimenziós szerkezetet alakítanak ki, és térfogatuk, valamint alakjuk is állandó.

Hőmérséklet-változás hatására az anyagok halmazállapota megváltozik.

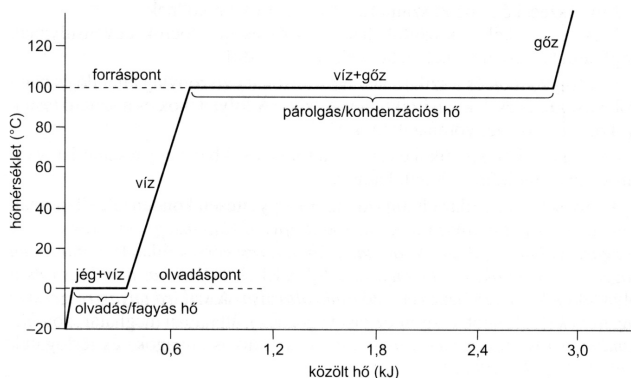
A halmazállapot-változások a molekulák kinetikus elmélete segítségével értelmezhetők. Gázhalmazállapotban a molekulák kinetikus energiája elegendő a molekulák közötti vonzóerők leküzdéséhez. Csökkentve a gáz hőmérsékletét, a kinetikai energia csökkenésével a vonzóerők révén a molekulák közel kerülnek egymáshoz, a gáz kondenzálódik, kialakul a folyékony halmazállapot. A hőmérséklet további csökkenése a kinetikai energia és a molekuláris mozgások további csökkenésével jár, melynek hatására a folyékony anyag megszilárdul. A kinetikai energia eloszlásának változását vizsgálva a hőmérséklet függvényében megállapítható, hogy a molekulák kis hányada az átlagosnál nagyobb kinetikai energiával bír, ami elegendő a szilárd vagy a folyékony állapotból a gázhalmazállapotba történő átmenethez (17. ábra). Ezek mennyisége az anyagok nagy részénél az esetek többségében elhanyagolhatóan kicsi.



17. ábra. A kinetikai energia hőmérsékletfüggése

A folyadékok gázhalmazállapotúvá történő átalakulását **párolgásnak**, a szilárd anyagok gázhalmazállapotúvá történő átalakulását – a cseppfolyós állapot kihagyásával – **szublimációnak** hívjuk. A szublimáció és a párolgás következtében a szilárd, ill. a folyékony fázis felett gőznyomás alakul ki. **A hőmérséklet emelésével növekszik az átlagosnál nagyobb kinetikai energiájú molekulák száma, melyek eltávoznak a gőztérbe.** A nyitott edényben a folyadékok egésze idővel teljes mértékben elpárolog, zárt edényben viszont a folyadék- és a gőztérben lévő molekulákra is egyaránt jellemző lesz a kinetikai energiák Maxwell–Boltzmann-féle eloszlása. Minél nagyobb lesz a molekulák száma a gőzfázisban, annál több csapódik ki, és minél nagyobb lesz a molekulák kinetikai energiája a folyadékfázisban, annál több párolog el, kerül gőzfázisba. **Idővel a folyadék- és gőzfázis egyensúlyba kerül,** vagyis időegység alatt ugyanannyi molekula kerül gőzfázisba, mint amennyi onnan visszajut. A folyadékkal egyensúlyban lévő telített gőz nyomását **egyensúlyi gőznyomásnak vagy tenzióknak** nevezzük.

Ugyanaz az anyag szilárd halmazállapotban kisebb tenziójú, mint folyékony halmazállapotban, tehát ugyanazon szilárd anyagok szublimációjakor a gőznyomás lényegesen kisebb, mint a folyadék feletti gőznyomás. A szilárd anyagok megfelelő melegítés hatására először általában megolvadnak (olvadáspont), majd bizonyos hőmérsékleten forrásba jönnek (forráspont). **A forráspont az a hőmérséklet, amelyen a folyadék tenziója egyenlővé válik a külső nyomással.** A normális forrásponton a folyadék gőznyomása 0,1 MPa.



18. ábra. 1 g víz hevítési görbéje

Egy anyag hevítési és lehűlési görbéi megegyeznek egymással (18. ábra). A különbség csak annyi, hogy a hevítés során történő halmazállapot-változások hőt igényelnek, míg a lehűlés hőfelszabadulással jár. Ezért az olvadáspont és a fagyáspont megegyezik, és a moláris olvadáshő, valamint a moláris fagyáshő értéke is azonos. Ehhez hasonlóan a forrás is és a gőzhalmazállapotú anyag kondenzációja is ugyanazon a hőmérsékleten következik be, és **a párolgáshő, valamint a kondenzációs hő is azonos.**

6.3.1. Halmazállapot-változások hőmérséklet- és nyomásfüggése

Az anyag különböző halmazállapotokban eltérő fizikai fázisokat képez, melyek makroszkopikus határfelületeken érintkeznek egymással. **A halmazállapot-változások fázisátmenettel járnak**, melyek nyomástól és hőmérséklettől való függése fázisdiagrammal jellemezhető. A kémiaiilag tiszta, egykomponensű anyagok fázisdiagramja három mezőből áll, mely a három különböző halmazállapotnak felel meg. A szilárd és a gáz mezőt a párolgási-kondenzációs (Sz), a szilárd és a folyékony mezőt az olvadási-kristályosodási (fagyási) görbék (F) választják el egymástól. A görbék mentén kétféle halmazállapot van egyensúlyban egymással;

képest egységnyi sebességgel mozdítja el. A **viszkozitás** tehát a **folyadékrétegek egymáson történő elmozdulásával szembeni ellenállást fejezi ki**. A **felületi feszültség** azáltal jön létre, hogy a folyadék felületén lévő részecskékre csak a folyadék belseje felől érvényesül számottevő vonzás, míg a folyadék belsejében lévő molekulákat a környező molekulák minden irányból azonos erővel vonzzák. A **felületi feszültség**, mely a **folyadék felületét csökkenteni igyekszik**, azzal az energiával azonos, ami a folyadék felületének egységnyi területtel való megnöveléséhez szükséges.

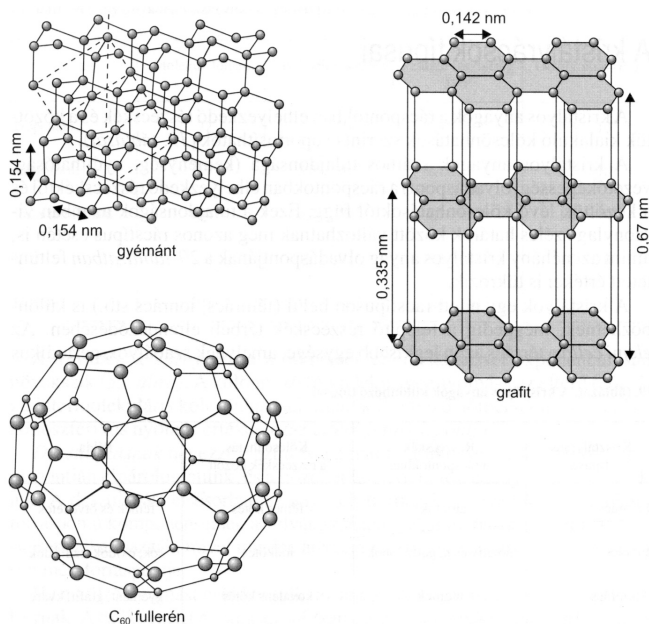
A **folyadékok gőznyomása a hőmérséklet emelésével exponenciálisan nő**. Az eltérő intermolekuláris kölcsönhatások miatt a folyadékok gőznyomása különböző hőmérsékleten éri el az atmoszférikus nyomást, ezért eltérő a forráspontjuk. A hőmérséklet növelésével a viszkozitás és a felületi feszültség csökken, a gőznyomás viszont növekszik. **Desztillációnak** hívjuk azt a műveletet, melynek **során egy folyadékot elpárolagtatunk, majd a gőzöket lehűtve kondenzáljuk**. A desztilláció alkalmas egyrészt folyadékok tisztítására, az eltérő forráspontú komponensek szétválasztására és az anyagok azonosítására az atmoszférikus nyomáson mért forráspont alapján. A nyomás csökkentésével a folyadékok forrása alacsonyabb hőmérsékleten következik be. Vákuumban végezve a desztillálást olyan anyagok tisztítását, ill. elválasztását is el tudjuk végezni, melyek a légköri nyomáson végzett desztilláció során elbomlanának.

6.3.3. A szilárd kristályos anyagok

A **szilárd anyagokat** szerkezeti rendezettségük alapján **amorf és kristályos szilárd testekre oszthatjuk**. Az **amorf anyagokban** az azokat felépítő részecskék szabályos térbeni elrendeződést nem mutatnak, részleges rendezettségük alapján **szilárd folyadékoknak** tekinthetők. Az amorf anyagok izotropok, **tulajdonságaik azonosak a tér minden irányában**. A **kristályos szilárd anyagokat** felépítő részecskék szabályszerű, meghatározott szerkezetű, periodikusan ismétlődő térrácsot alakítanak ki. Általában **anizotropok**, homogén kémiai összetételük ellenére **sajátságaik egy része** (fénytörés, elektromos vezetőképesség, mágnesesség) **az iránytól függ**. A folyadékkristályok a kristályhoz hasonló irányfüggő sajátságokkal rendelkeznek, a folyadékokhoz hasonlóan folynak, átmenetet képezve a folyadékok és a kristályos anyagok közt. A **folyadékkristály kétdimenziós szerkezetű**, a folyadékoknál nagyobb fokú rendezettséget mutat. Gyakorlati alkalmazásuk számottevő pl. a számkijelzők és monitorok készítésében, de például a sejtekben található lipid kettős réteg (membrán) szerkezetét és tulajdonságait is a **folyadék-mozaik modellelmélettel** lehet leírni, mely a membránt rendezett folyadéknak tekint.

A kristályos anyagokat a rácspontokban elhelyezkedő részecskék és a közöttük lévő kölcsönhatások szerint csoportosíthatjuk.

- A **fémrácsok** rácspontjaiban atomok, ill. pozitív atomtörzsek találhatók delokalizált elektronfelhővel, a részecskék közötti kölcsönhatást a fémes kötés biztosítja (pl. a fémek és a különböző fémötvözetek).
- **Ionrács esetén** a rácspontokban pozitív és negatív ionok találhatók, a részecskék közötti kölcsönhatást az ionkötés biztosítja (pl. sók, oxidok).
- Az **atomrácsnál** a rácspontokban atomok találhatók, a részecskék kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz (pl. gyémánt, grafit, kvarc).
- A **molekularács esetében** a rácspontokban molekulák találhatók, amelyek hidrogénkötéssel vagy másodlagos kötőerőkkel kapcsolódnak egymáshoz (pl. jég, cukor, CO_2).



20. ábra. A gyémánt és a grafit kristályrácsa, valamint a C_{60} fullerén

A **kristályos anyag** tulajdonságai (keménység, nyújthatóság, vezetőképesség, olvadáspont) függenek a rácspontokban elhelyezkedő részecskéktől és a közöttük lévő kölcsönhatásoktól. A kristályok **tulajdonságai viszonylag széles határok között változnak**, még azonos rács típus esetén is. Így pl. a fémrácsot alkotó higany olvadáspontja -39°C , a volfrámé 3410°C , az ionrácsot alkotó cézium-klorid olvadáspontja 645°C , a magnézium-oxidé 2800°C . A kvarc és a gyémánt is atomrácsot alkot, ennek ellenére a kvarc olvadáspontja 1610°C , a gyémánté 3510°C .

A kristályok egy adott rácstípuson belül is különbözhetnek a felépítő részecskék térbeni elhelyezkedésében. **Elemi cellának** hívjuk a térrács azon legkisebb egységét, amelynek szabályos ismétlődéseivel a kristályrács felépül. Amikor kémiaiilag különböző anyagok azonos kristályrácsot alakítanak ki, **izomorfia**ról, amikor egy anyag többféle kristályrácsot is alkothat, **polimorfia**ról, ha az anyag kémiai elem, akkor **allotrópia**ról beszélünk. A polimorf vagy allotrop módosulatok sok esetben jelentősen különbözhetnek fizikai-kémiai tulajdonságaikban, mint azt a gyémánt és a grafit tulajdonsága is mutatja. A **gyémánt** tiszta, szintelen, rendkívül kemény anyag, és az elektromos áramot nem vezeti. A szénatomok közt létrejövő tetraédes irányultságú σ -kötések térrácsot alkotnak. A **grafit** szénatomjai három σ - és egy π -kötést létesítenek; ezáltal olyan rétegek jönnek létre, amelyekben a σ -kötések egy síkban helyezkednek el, mely síkokat a delokalizált π -elektronok tartják össze. A grafit fekete, kis sűrűségű, lágú és az elektromos áramot jól vezeti.

Sokáig azt hitték, hogy a szénnek csak a gyémánt és a grafit a stabilis módosulata, mígnem 1985-ben előállították a C_{60} **fullerént**, amelyet **öt- és hattagú, egymással kapcsolódó szénatomokból álló gyűrűk építenek fel**, futball-labdához hasonló szerkezetet kialakítva (20. ábra). Később előállították a C_{70} , C_{76} , C_{84} , ... fulleréneket, bizonyítva a szén nagyszámú allotrop módosulatának létezését.

7. fejezet

Elegyek és oldatok

Az elegyek kémiaiilag egységes anyagokból álló homogén rendszerek, melyekben az alkotórészek eloszlása molekuláris és/vagy ionos szinten áll fenn, s így azokban fénymikroszkóppal különbségek nem észlelhetők. Elegyek mindhárom halmazállapotban előfordulnak. **Gázhalmazállapotú elegy** pl. a **levegő**, mely nitrogén, oxigén és egyéb gázok keveréke. A **folyékony halmazállapotú elegy** lehet az anyagok halmazállapotától függően folyadéokban oldott gáz (pl. szódavíz, amely a CO_2 vizes oldata), folyadéokban oldott folyadék (etanol és víz elegye), és folyadéokban oldott szilárd anyag (cukoroldat, konyhasó-oldat). A **szilárd halmazállapotú elegy** lehet gáz-szilárd (platinában oldott H_2 -gáz), folyadék-szilárd (fémekben oldott Hg, amalgámok) és szilárd-szilárd (fémötvözetek).

Az igen sokféle elegy közül gyakorlati szempontból a folyadékfázisban képződő oldatok (gáz-folyadék, folyadék-folyadék és szilárd-folyadék) jelentősek, ezért a továbbiakban elsősorban ezek tulajdonságaival foglalkozunk. Ezek közül még külön is kiemelésre érdemesek, gyakorlati jelentőségük miatt, a **gáz- és a folyékony halmazállapotú elegyek**. Azokat a kondenzált fázisú (folyadék vagy szilárd) elegyeket, melyek túlnyomó részét egyetlen komponens teszi ki, **oldatoknak** nevezzük. A folyékony halmazállapotú elegyek említett komponensére általánosan az „**oldószer**” elnevezés használatos, a másik, ill. a többi alkotórészt pedig oldott anyag(ok)nak nevezzük.

Az elegyek és oldatok termodinamikai jellemzésére a P, V és T állapotváltozókon kívül a koncentrációt (vagy annak reciprokát, a hígítást) is meg kell adni.

7.1. Folyékony halmazállapotú oldatok

Az oldás jobbra fizikai folyamat, melyben **az oldandó anyag és az oldószer kölcsönhatásából keletkezik az oldat**. A gázok és egyes folyadékok könnyen, tetszőleges arányban elegyedhetnek egymással. Az oldatok többségénél azonban az alkotórészek csak meghatározott arányok között változhatnak. Az oldandó anyag mennyiségének növelésével az oldószer egy adott mennyiség feloldása után további anyagot már nem képes feloldani az adott hőmérsékleten, **az oldott anyagra nézve telítetté válik**. A telített oldathoz adott további oldandó anyag az oldattól szilárd fázisban elkülönül, a két fázis között **az oldandó és az oldott anyag tekintetében dinamikus egyensúly alakul ki**. Ennek során időegység alatt ugyanannyi anyag megy oldatba, mint amennyi kiválik, tehát az oldott és az

oldandó anyag molekulái kicserélődnek egymással a koncentráció változatlanul maradása mellett. Meghatározott hőmérsékleten **a telített oldat koncentrációját az oldott anyag oldhatóságának nevezzük.** A telített oldatnál töményebb oldatokat **túltelített oldatoknak** hívjuk. Ezek az oldatok nem stabilak, mikroszenyvezések hatására vagy az oldott anyag kristályának bevitelére (oltókristály) vagy esetleg mechanikai hatásra gyors kristályosodás indul meg, melynek végén kialakul a telített oldatra jellemző összetétel.

Az oldódás a szilárd-folyadék határfelületen következik be, ezért minél nagyobb a szilárd anyag felülete, annál gyorsabb az oldódás. A felület növelésével, az oldat rázásával, ill. keverésével az oldódás sebessége növelhető, de ez nem befolyásolja az oldószer által feloldott anyag mennyiségét, a telített oldat koncentrációját.

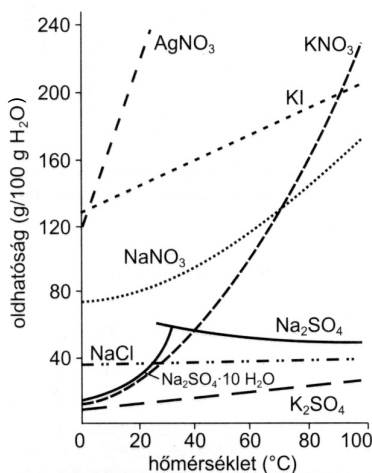
Mivel az oldódás során kölcsönhatások alakulnak ki az oldat összetevői között, ezért **a molekulaszervezet és az oldhatóság között szoros kapcsolat van.** Például vízben – mivel a víz poláros jellegű oldószer – az apoláros gázok és folyadékok csak kismértékben, a poláros csoportot is tartalmazó vegyületek nagyobb mértékben, az ionkristályok pedig kifejezetten jól oldódnak. Gyakorlati tapasztalat, hogy **hasonló hasonlóban oldódik**, ami azt jelenti, hogy a dipólus molekulák poláros oldószerekben, az apoláros anyagok viszont apoláros szerkezetű anyagokban oldódnak jól.

Általában azok az anyagok oldódnak fel nagyon könnyen, ahol az oldott anyag és az oldószer molekulái között ugyanolyan kapcsolatok alakulnak ki, mint amilyenek az oldandó anyagot és az oldószer-molekulákat is összetartják. Így pl. a benzol és a toluol jól elegyedik egymással, mivel a benzol-benzol, a toluol-toluol és a benzol-toluol molekulák között is a London-féle kölcsönhatások hatnak. Poláros molekulák apoláros oldószerekben egyáltalán nem vagy alig oldódnak, jól oldhatók viszont vízben, mivel ott dipólus-dipólus vagy dipólus-ion kölcsönhatások alakulhatnak ki.

Az anyagok oldhatóságát azonban nem csak a kölcsönhatások jellege, hanem azok erőssége is jelentősen befolyásolja. A $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ esetében a kristályrács ionokból épül fel, oldhatósága vízben mégis rossz, mivel a Ca^{2+} - és PO_4^{3-} -ionok és a vízmolekulák közt kialakuló kölcsönhatás erőssége kisebb, mint az ionok közötti vonzóerő a kristályrácsban. Ezzel szemben a NaCl vízben jól, míg a poláros szerkezetű etanolban alig oldódik. Az etanol és a Na^+ ill. a Cl^- között kialakuló ion-dipólus vonzóerők nem elegendőek a kristályrácsban az ionok között ható vonzóerők megszüntetéséhez. **Azok az anyagok, amelyek apoláros és poláros részeket is tartalmaznak, jól oldódnak mind poláros, mind apoláros oldószerekben.** Így pl. az etil-alkohol a poláros hidroxilcsoportjai miatt vízben is jól oldódik, mivel OH-csoportjai hidrogénkötéseket alakítanak ki a vízmolekulákkal, ezért az etilalkohol és a víz egymással korlátlanul elegyedik. A homológ sorban az alkilcsoportok szénatom-számának növekedésével, az apoláros jelleg fokozódásával oldhatóságuk vízben csökken, növekszik viszont az oldhatóság apoláros oldószerekben.

7.2. A hőmérséklet és a nyomás hatása az oldhatóságra

Az anyagok oldódását vizes oldatok esetében az oldáshőnek nevezett hőváltás kíséri. Ha a folyamat hőfelszabadulással jár, azaz az oldat felmelegszik, **az oldódás exoterm**, ha a folyamat hőfelvétellel jár, azaz az oldat lehűl, **endoterm az oldás**. A fentiek miatt az anyagok oldhatóságát a hőmérséklet jelentősen befolyásolhatja (21. ábra). Az anyagi minőségtől függően a hőmérséklet emelésével az oldhatóság nő (pl. KI, NaNO_3), nem változik lényegesen (pl. NaCl), vagy csökken (pl. KBr).



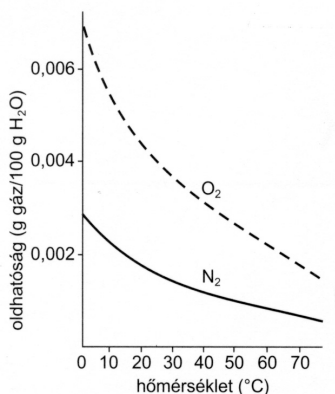
21. ábra. A hőmérséklet hatása az oldhatóságra

Az exoterm vagy endoterm jelleg alapján az anyagok oldhatóságának változása a hőmérséklettel becsülhető. Exoterm oldódási folyamat esetén az oldhatóság a hőmérséklet emelésével csökken, endoterm oldódás esetén az oldhatóság a hőmérséklet emelésével növekszik. Ha nem kíséri hőváltás az oldódást, akkor az oldhatóság független a hőmérséklettől. **Gázok oldhatósága a hőmérséklet emelésével csökken** (22. ábra), ezért az oldószerrel reakcióba nem lépő gázok az oldatból forralással kiűzhetők.

A gázok oldhatóságát a nyomás befolyásolja. Henry törvénye szerint az oldószerrel reakcióba nem lépő gázok oldhatósága (c) arányos a gáznak az oldat felett mért parciális nyomásával (P):

$$c = \alpha \cdot P,$$

ahol α a gáz anyagi minőségétől és a hőmérséklettől függő állandó.



22. ábra. A nitrogén és az oxigén vízdoldhatóságának változása a hőmérséklettel (0,1 MPa nyomáson)

7.3. Megoszlás és megoszlási hányados

Ha egy oldatot egy vele nem elegyedő oldószerrel alaposan összerázzunk, az oldott anyag egy része az utóbbiba átoldódik, és **a két fázis termodinamikai egyensúlyba kerül**. Jellemző erre, hogy a két fázist tekintve az oldott anyag koncentrációaránya meghatározott érték; az oldott anyag A és B oldószerben mért c_A , c_B koncentrációjának hányadosa a megoszlási hányados (K):

$$K = \frac{c_A}{c_B}.$$

Ez a megoszlási törvény, melyet a koncentrációaránnyal, ill. a megoszlási hányadossal tudunk kifejezni. **Híg oldatok esetében a megoszlási hányadost csak az anyagi minőség** (oldószerek és oldott anyag), **valamint a hőmérséklet szabja meg**. Lényeges az is, hogy a rendszerben jelen lévő egyéb anyagok is hatással lehetnek a megoszlásra, és fontos az is, hogy a megoszlási törvény csak akkor érvényesül, ha **az oldott anyag molekuláris állapota mindkét fázisban megegyezik**.

A megoszlási törvény képezi az alapját a különböző extrakciós, pontosabban folyadék-folyadék extrakciós eljárásoknak. Ezek révén egy viszonylag nagy térfogatú híg oldatban lévő anyagot úgy koncentrálunk, hogy ezt az oldatot össze-
rázzuk olyan oldószer kis mennyiségével, ami a kérdéses anyagot jobban oldja. Minthogy a különböző oldott anyagok megoszlási hányadosa adott oldószerpár esetén legtöbbször eltérő, az extrakció többé-kevésbé szelektív, és így az anyagok tisztítására is alkalmas lehet.

7.4. Az oldatok töménysége – koncentrációegységek

Az anyag mennyiségének kifejezésére használt egységektől függően az oldatok koncentrációját a következők szerint adhatjuk meg.

A **tömegszázalék** megmutatja, hogy az oldott anyag tömege az oldat tömegének hány %-át teszi ki:

$$\text{tömeg \%} = \frac{\text{oldott anyag tömege (g)}}{\text{oldat tömege (g)}} \cdot 100.$$

A **térfogatszázalék** megmutatja, hogy az oldott anyag térfogata hány %-a az oldat térfogatának:

$$\text{térfogat \%} = \frac{\text{oldott anyag térfogata (cm}^3\text{)}}{\text{oldat térfogata (cm}^3\text{)}} \cdot 100.$$

A **vegyesszázalék** megmutatja, hogy az oldott anyag tömege hány %-a az oldat térfogatának:

$$\text{vegyes \%} = \frac{\text{oldott anyag tömege (g)}}{\text{oldat térfogata (cm}^3\text{)}} \cdot 100.$$

Az **anyagmennyiség-koncentráció (molaritás)** megmutatja, hogy az oldat 1 dm³-e hány mól oldott anyagot tartalmaz, azaz:

$$\text{molaritás (mol/dm}^3\text{)} = \frac{\text{az oldott anyag móljainak száma}}{\text{az oldat térfogata (dm}^3\text{)}}.$$

A **molalitás** megmutatja, hogy 1 kg oldószerben hány mól anyag van feloldva, azaz:

$$\text{molalitás (mol/kg)} = \frac{\text{az oldott anyag móljainak száma}}{\text{az oldószer tömege (kg)}}.$$

A **móltörtet** (X) megkapjuk, ha az oldat egyik komponense móljainak számát az oldatban lévő összes komponens móljainak számához viszonyítjuk. Ha az oldat A, B, C ... I komponensei móljainak száma n_A , n_B , n_C ... n_I , akkor az A komponens móltörtje (X_A) a következőképpen számítható:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_I}.$$

A fenti koncentrációegységekben kifejezett koncentrációk közül azok, amelyekben **a térfogat is szerepel** (térfogat %, vegyes %, molaritás), **a hőmérséklettől függenek**, mivel az oldat térfogata a hőmérséklettel változik. Ezért ezeknél a koncentrációknál meg kell adni azt a hőmérsékletet, amelyekre a koncentráció érvényes. A tömeg %, a molalitás és a móltört függetlenek a hőmérséklettől. E koncentrációegységek használata akkor kívánatos, amikor azt vizsgáljuk, hogy miként befolyásolja az oldott anyag az oldószer tulajdonságait.

7.5. Ideális és reális elegyek (oldatok)

Ideálisnak tekintjük azokat az **elegyeket**, amelyekben az azonos és a különböző minőségű molekulák közti kölcsönhatások gyakorlatilag nem különböznek egymástól. Jellemző ezekre többek között az, hogy képződésükkor **a térfogat is és az entalpia is additív**. Ez azt jelenti, hogy komponenseiknek térfogata, ill. entalpiája egyszerűen összeadódik. Az utóbbi következtében az ideális elegyek (oldatok) elegyítési (oldási) hője nulla. Ideális elegyet képeznek pl. a tökéletes gázok, a különböző szerves izomerek és a szénatomszámuk tekintetében egymáshoz közel álló homológ vegyületek; néha azonban a kémiailag egymástól távolabb állók között is találunk erre példákat (benzol–naftalin).

Az ún. **reális elegyekben a különféle molekulák kölcsönhatása számottevően eltér** az azonos minőségű molekulák kölcsönhatásától. Ennek egyik legszembetűnőbb következménye az, hogy a reális elegy térfogata kisebb vagy nagyobb, mint a komponensek térfogata (kontrakció, ill. dilatáció). A reális elegyek többek között abban is különböznek az ideálisaktól, hogy **képződésük hőleadással vagy hőfelvételével jár**.

7.6. Az ideális elegyek gőznyomása (Raoult-törvény)

Az **ideális oldatokra érvényes Raoult törvénye**, mely kimondja, hogy egy A és B illékony komponensből álló oldat felett az egyes komponensek parciális gőznyomása, P_A és P_B arányos a komponensek oldatbeli móltörtjével (X_A , X_B) és a komponensek tiszta állapotban mért gőznyomásával (P_A^0 és P_B^0):

$$P_A = X_A \cdot P_A^0 \text{ és } P_B = X_B \cdot P_B^0.$$

Az oldat gőznyomása a parciális gőznyomások összege, azaz:

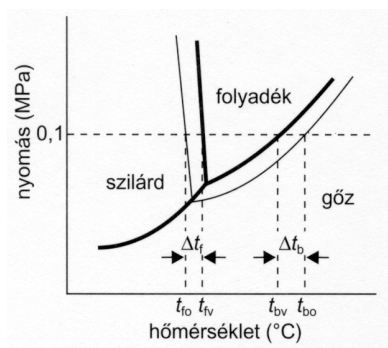
$$P_{\text{oldat}} = P_A + P_B.$$

Ha a komponensek tiszta állapotban mért gőznyomása különböző, akkor az oldat felett kialakuló gőz összetétele különbözik az oldat összetételétől. Egy ideális oldat feletti gőz minden hőmérsékleten nagyobb koncentrációban tartalmazza az illékonyabb komponenst. Ez az illékony komponensekből álló folyadékelegy frakcionált desztillációval történő szétválasztásának az alapja. Bár ideális oldatok gyakorlatilag nem léteznek, de néhány oldat, ami olyan komponensekből jön létre, melyek szerkezetükben csak kissé térnek el egymástól, megközelíti azt (pl. benzol és toluol vagy n-hexán és n-heptán elegye).

Ionos oldatok közül azok közelítik meg legjobban az **ideális állapotot**, amelyekben az **ionok koncentrációja** olyan **alacsony**, hogy azok **egymásra gyakorolt kölcsönhatása elhanyagolható**. A reális oldatok jelentős eltérést mutathatnak a Raoult-törvénytől. Ha az A és B komponensből képződő oldat esetében az A-B molekulák közötti vonzóerő nagyobb, mint az A-A és a B-B molekulák között, akkor negatív irányú az eltérés a Raoult-törvénytől; a komponensek parciális gőznyomása az oldat felett kisebb, mint ami a tiszta állapotban mért gőznyomásból és a móltörtből számítható. Az ilyen oldatok képződése **exoterm**; a **hőmérséklet növelésével az oldhatóság csökken**. Ha az A-B molekulák közötti vonzóerő kisebb, mint az A-A és a B-B molekulák közötti, akkor pozitív lesz az eltérés a Raoult-törvénytől, tehát a komponensek parciális gőznyomása az oldat felett nagyobb lesz, mint ami a móltörtből és a tiszta állapotban mért gőznyomásból számítható. Az ilyen **oldatok képződése endoterm**; a **hőmérséklet növelése az oldhatóságot növeli**.

7.7. Az oldatok fagyáspontcsökkenése és forráspont-emelkedése

A nem illékony anyagot tartalmazó **oldatok gőznyomása kisebb a tiszta oldószer gőznyomásánál**. Az oldószer és az oldott anyag kölcsönhatásával az oldószer-molekulák egy része megkötődik, csökkentve ezzel a gőztérbe kilépni képes oldószer-molekulák számát, ami az oldat kisebb gőznyomásához vezet. **Az oldat gőznyomása minden hőmérsékleten alacsonyabb, mint az oldószeré**. A tiszta oldószer forráspontján az oldat gőznyomása még kisebb, mint 0,1 MPa, ezért az oldatot tovább kell melegíteni, ha azt el akarjuk érni. Ennek következtében **az oldat forráspontja magasabb, mint az oldószeré**. Mivel az oldatnak kisebb a gőznyomása, mint az oldószernek, az oldat gőznyomásgörbéje a szilárd oldószer szublimációs görbéjét a hármaspont, és az oldószer fagyáspontjának megfelelő érték alatt metszi, s így **az oldat fagyáspontja kisebb lesz a tiszta oldószer fagyáspontjánál** (23. ábra).



23. ábra. A víz (—) és egy nem illékony oldott anyagot tartalmazó vizes oldat (---) fázisdiagramja (t_{fv} = a víz fagyáspontja, t_{fo} = az oldat fagyáspontja, t_{bv} = a víz forráspontja, t_{bo} = oldat forráspontja).

Az oldatok gőznyomáscsökkenését Raoult törvényével is le lehet írni. Ha A oldószerben B nem illékony anyagot oldunk, akkor ennek gőznyomása $P_B^0 = 0$, ezért az oldat gőznyomása (P_{oldat}) az oldószer móltörtjével (X_A) és annak tiszta állapotban mért gőznyomásával (P_A^0) lesz arányos:

$$P_{\text{oldat}} = X_A \cdot P_A^0.$$

Az oldott anyag miatt az oldószer móltörtje $X_A < 1$, ezért az oldat gőznyomása kisebb az oldószer gőznyomásánál. Az oldat gőznyomáscsökkenése egyenesen arányos az oldott anyag mennyiségével, az oldatban lévő molekulák számával, és független az oldott anyag minőségétől.

$$\Delta P = X_B \cdot P_A^0.$$

Az **oldat fagyáspontcsökkenése és forráspont-emelkedése** szorosan összefügg a gőznyomáscsökkenéssel, mivel mindkettő **csak a feloldott anyag móljainak számától függ**. A híg oldatok **tenziócsökkenése, fagyáspontcsökkenése és forráspont-emelkedése** az ún. kolligatív tulajdonságok közé tartozik. Ez alatt azt értjük, hogy az említett tulajdonságok **csak az adott rendszer tömeg- vagy térfogategységnyi mennyiségében lévő molekulák és ionok számától függenek** (pl. az oldott anyag móljainak számával arányosak), de függetlenek az oldott anyag anyagi minőségétől. Ideális esetben minden oldott anyag 1 mólnyi mennyisége azonos mennyiségű oldószerben a kolligatív tulajdonságok azonos mértékű megváltozását eredményezi. Az oldat fagyáspontcsökkenése (Δt_f) vagy forráspont-emelkedése (Δt_b) és az oldat molalitása (m) között az alábbi az összefüggés:

$$\Delta t_f = i \cdot K_f \cdot m,$$

$$\Delta t_b = i \cdot K_b \cdot m,$$

ahol, K_f és K_b az oldószer anyagi minőségére jellemző állandó, mely megmutatja, hogy 1 kg oldószerben 1 mól oldott anyag mekkora fagyáspontcsökkenést vagy forráspont-emelkedést hoz létre. Egységük: $^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg/mol}$.

Vizes oldatok esetében K_f értéke $1,86^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg/mol}$; K_b értéke pedig $0,512^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg/mol}$. A fenti képletekben szereplő „ i ” az esetleges disszociációból adódó mólszámnövekedést kifejező faktor. Nem disszociáló vegyületek (pl. glükóz) esetén $i = 1$, disszociáló vegyületek esetén pedig $i > 1$ (pl. ha konyhasóoldatról van szó, $i = 2$, mivel 1 mól NaCl révén két mól ion kerül az oldatba). Vizes oldatok esetében tehát a fagyáspontcsökkenés és forráspont-emelkedés az alábbi összefüggés alapján számítható:

$$\Delta t_f = 1,86 m,$$

$$\Delta t_b = 0,512 m.$$

Az oldat fagyáspontja (t_{fo}) az oldószer fagyáspontjából (t_{fv}) és a fagyáspontcsökkenésből (Δt_f) számítható:

$$t_{fo} = t_{fv} - \Delta t_f.$$

Ennek megfelelően az oldat forráspontja (t_{bo}) az oldószer forráspontjából (t_{bv}) és a forráspont-emelkedésből (Δt_b) kalkulálható:

$$t_{bo} = t_{bv} + \Delta t_b.$$

7.8. A molekulatömeg meghatározása a kolligatív tulajdonságok segítségével

A gőznyomás- és a fagyáspontcsökkenés, valamint a forráspont-emelkedés meghatározása alkalmas a nemillékony és nemdisszociáló anyagok molekulatömegének meghatározására. Ha ismerjük egy adott mennyiségű oldószerben feloldott anyag tömegét (g), és mérjük az oldat fagyáspontcsökkenését, kiszámíthatjuk az oldat molalitását (m), melynek segítségével a **molekulatömeg** a következő összefüggések szerint **számítható**:

$$\Delta t_f = K_f \cdot m.$$

Ha a g gramm anyagot 1 kg oldószerben oldjuk, akkor $m = \frac{g}{M_r}$, amelyet az előző képletbe behelyettesítve az alábbi összefüggést kapjuk:

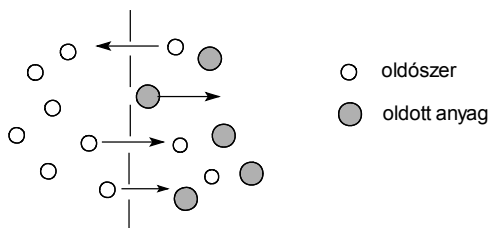
$$m = \frac{g}{M_r} = \frac{\Delta t_f}{K_f}, \text{ amiből:}$$

$$M_r = \frac{g}{\Delta t_f} \cdot K_f.$$

A kolligatív tulajdonságok közül **az oldat fagyáspontcsökkenésének meghatározása a legegyszerűbb**, különösen akkor, ha alacsony molekulatömegek meghatározásáról van szó. Ha a molekulatömeg nagyobb, mint 1000, akkor a Δt_f , a Δt_b vagy a ΔP pontosan mérhető nagyságú változásához igen tömény oldatokat kell készíteni. Ilyen anyagok esetében az ozmózisnyomás méréssel határozhatjuk meg az anyag molekulatömegét.

7.9. Az ozmózis

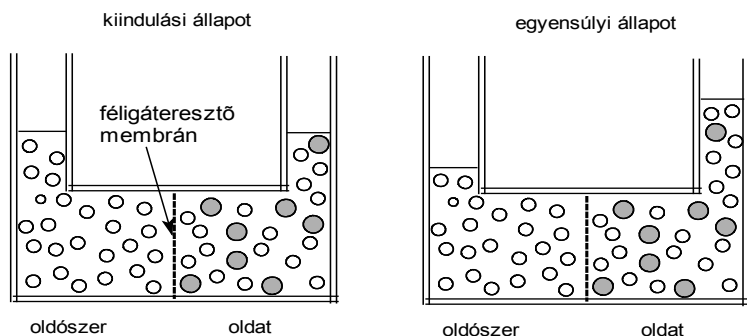
A természetben előforduló **hártyaszerű képződmények** (sejtmembrán, sejt-fal), valamint néhány mesterségesen előállított anyag (cellofán, műanyag fóliák) egyik sajátossága, hogy **a kisméretű, töltéssel nem rendelkező molekulákat mindkét irányban képesek átbocsátani, míg a nagyobb méretű vagy töltéssel rendelkező ionokat visszatartják**. A féligáteresztő membránok pórusmérete lehetővé teszi mindkét irányban a kisméretű molekulák diffúzióját, de megakadályozza a nagyméretű molekulák és ionok átjutását (24. ábra). Ha egy oldatot és a neki megfelelő tiszta oldószert egy U-alakú csőben féligáteresztő membránnal elválasztunk, ozmózisjelenséget figyelhetünk meg (25. ábra). Kezdetben az oldat és az oldószer szintje az U-alakú csőben azonos. Ha nem lenne a féligáteresztő membrán az oldószer és az oldat között, akkor a diffúzió révén az oldószer és az oldat elkeveredne, és az eredetinel hígabb, homogén oldat jönne létre.



24. ábra. A féligáteresztő membrán

Jelen esetben azonban csak korlátozott mértékű koncentrációkiegyenlítődés valósulhat meg, mivel **a membrán csak az oldószer-molekulák részére átjárható**, s így csak az oldat hígulását teszi lehetővé. Ez a folyamat folyamatosan lassul,

mivel az oldószer beáramlása következtében a folyadékszint emelkedik, s az oldatra egyre nagyobb **hidrosztatikus nyomás** nehezedik, amely **az oldószer visszajuttatni igyekszik a membránon keresztül**. Ez végső soron arra vezet, hogy az oldószer be- és kiáramlásának sebessége egyenlővé válik. Az így kialakuló állapotot **ozmotikus egyensúlynak**, az ahhoz vezető áramlási jelenséget pedig ozmózisnak hívjuk. Azt a hidrosztatikus nyomást, amelynél az említett egyensúly bekövetkezik, az ún. ozmózisnyomás mértékének tekintjük.



25. ábra. Az ozmózis és az ozmózisnyomás

Az oldószer és az oldat között kialakuló folyadékszint-különbség (h) és a folyadék sűrűségének mérése (ρ) lehetővé teszi az ozmózisnyomás (π) meghatározását, mert **az ozmózisnyomás egyenlő a folyadékszint-különbségnek megfelelő folyadékoszlop hidrosztatikai nyomásával**:

$$\pi = h \cdot \rho \cdot a,$$

ahol: a = a nehézségi gyorsulás.

Híg oldatok esetén **az ozmózisnyomás** – a tenzió- és fagyáspontcsökkenéshez és a forráspont-emelkedéshez hasonlóan – **kolligatív tulajdonság**, tehát független az intakt kémiai részecskék minőségétől, de függ azok koncentrációjától. Ha az oldat koncentrációja igen kicsi, felírható az **ozmózisnyomásra a van't Hoff-féle törvény**, mely nagyon hasonlít az általános gáztörvényre:

$$\pi \cdot V = i \cdot n \cdot R \cdot T$$

ahol: π = az ozmózisnyomás (Pa),
 R = egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
 V = az oldat térfogata (m^3),
 T = hőmérséklet (K),
 n = az oldott vegyület anyagmennyisége (mol).

Ha az oldott anyag mol/m^3 egységben kifejezett koncentrációját „c”-vel jelöljük, a törvény az alábbi formában is leírható:

$$\pi = c \cdot R \cdot T.$$

Mivel az ozmózisnyomás a fagyáspontcsökkenéshez és a forráspont-emelkedéshez hasonlóan az oldat kolligatív tulajdonsága, ezért **az ozmózisnyomás csak az oldatban lévő molekulák számától függ**, és független az oldott anyag minőségétől. Az ozmózisnyomás még viszonylag híg oldatoknál is nagy pontossággal mérhető, ami a viszonylag nagyméretű molekulák molekulatömegének meghatározását is lehetővé teszi.

Az elektrolitok és a nem elektrolitok azonos koncentrációjú oldatában az ozmózisnyomás, fagyáspontcsökkenés és forráspont-emelkedés eltérő. Például 0,1 M vizes cukoroldat és 0,1 M konyhasóoldat kolligatív tulajdonságait összehasonlítva azt kapjuk, hogy a konyhasóoldat ozmózisnyomása, forráspont-emelkedése és fagyáspontcsökkenése kétszerese a cukoroldaténak. Ez a NaCl **elektrolitos disszociációjával magyarázható**, melynek során a NaCl két ionra disszociál, és ezzel az oldott részecskék száma megkettőződik a nem disszociált cukormolekulákhoz képest. Ezért a disszociáló vegyületek kolligatív tulajdonságainak mérésekor **figyelembe kell venni a disszociációból eredő ionok számát**. Ennek megfelelően az i-számú ionra disszociálódó elektrolitoknál, m molalitású oldat esetében a fagyáspontcsökkenést (Δt_f), a forráspont-emelkedést (Δt_b) és az ozmózisnyomást (p) az alábbi összefüggések adják meg:

$$\Delta t_f = i \cdot m \cdot K_f, \quad \Delta t_b = i \cdot m \cdot K_b,$$

$$\pi \cdot V = i \cdot n \cdot R \cdot T \quad \pi = i \cdot m \cdot R \cdot T,$$

ahol i mértékegység nélküli szorzótényező, ami kifejezi, hogy a tapasztalati képlet szerinti anyag disszociációja következtében hányszoros mólszámnövekedés történik (pl. cukor, konyhasó és kálium-szulfát esetén i értéke 1, 2, ill. 3).

Az oldat felett az ozmózisnyomásnál nagyobb nyomást alkalmazva az ozmózis iránya megfordítható. Ilyenkor több oldószer-molekula távozik az oldatból, mint amennyi ugyanannyi idő alatt az oldószerfázisból az oldatba jut. E jelenséget **fordított ozmózisnak** nevezzük, és a gyakorlatban különböző anyagok elválasztására, többek között **sómentesítésre** használjuk. Ha az oldott sókat tartalmazó vizes oldat felett az ozmózisnyomásnál nagyobbra növeljük a nyomást, akkor megfelelő féligáteresztő membrán használatával **az oldatból ionmentes víz nyerhető**, hisz a membrán az ionokat visszatartja.

Az ozmózis biológiai jelentősége igen nagy, hisz az élőlények szervezetében található sejtmembránok féligáteresztő hártvaként viselkednek. A sejtekben az oldott molekulák és ionok koncentrációjának megfelelő ozmózisnyomás van.

A szervezetben a sejten belül és a sejten kívüli térben azonos ozmózisnyomású oldatok találhatók. Az emberi szervezet sejteinek ozmózisnyomása 0,67 MPa, ami a 0,9%-os, ill. 0,15 M NaCl-oldat ozmózisnyomásának felel meg. Az ezzel azonos ozmózisnyomású oldatokat **izoozmotikus vagy izotóniás oldatoknak** hívjuk. Ha az ozmózisnyomás ennél nagyobb, akkor **hipertóniás**, ha ennél kisebb, **hipotóniás** oldatról beszélünk. Ha a sejteket hipotóniás oldatba vagy vízbe tesszük, akkor a sejthártyán keresztül víz áramlik a sejt belsejébe, a sejtek megduzzadnak, és akkora lesz a belső nyomás, hogy a sejtnembrán megreped, és a sejt belsejében lévő oldat kifolyik (vörösvértestek esetén a fenti folyamatot hemolízisnek hívjuk). Ha a sejteket hipertóniás oldatba helyezzük, akkor a sejt belsejéből víz áramlik az oldat felé, melynek következtében a sejtek zsugorodnak. Az izotóniás oldatoknak nagy jelentőségük van a gyógyászat területén, hisz a különböző gyógyszereknek, injekcióknak és az infúzióknak sok esetben izotóniás oldat az oldószere.

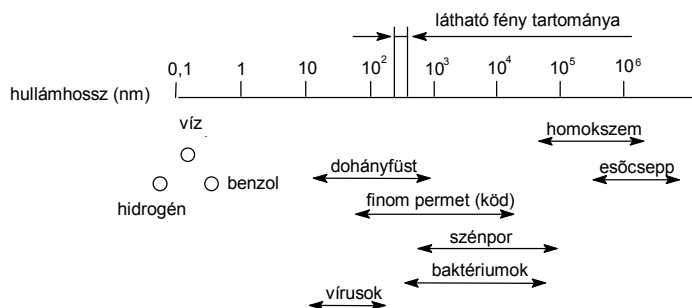
7.10. Kolloid rendszerek

A részecskeméret szerint a többkomponensű anyagi halmazokat három nagy csoportra oszthatjuk. A heterogén rendszerekben a részecskék mérete nagyobb 500 nm-nél, így azok fénymikroszkóppal vagy szabad szemmel felismerhetők. A homogén rendszereket alkotó komponensek kisebbek 1 nm-nél, mikroszkóppal nem különböztethetők meg; ilyenek pl. az oldatok (26. ábra).

A homogén és heterogén rendszereken kívül léteznek ún. mikroheterogén vagy ismertebb nevükön **kolloid rendszerek** is, melyekben **a részecskék mérete 1-500 nm közé esik** (kolloid részecskék). A mikroheterogén rendszereknél a részecskék a molekuláris diszperzitású részecskékhez hasonlóan sem szabad szemmel, sem közönséges fénymikroszkóppal nem különböztethetők meg egymástól, ultramikroszkóppal vagy nagyfelbontású fénymikroszkóppal azonban már igen. Az összetevők látszólag homogén elegyet alkotnak, a részecskék mérete azonban nagyobb a valódi oldatokat alkotó részecskéknél. Az ilyen anyagi rendszerek a kolloidok, melyek esetében a valódi oldatoktól való megkülönböztetés miatt nem oldószerről és oldott anyagról, hanem **diszpergáló fázisról és diszpergált anyagról beszélünk**. Mivel a kolloid részecskéknek igen nagy fajlagos felületük van, a mikroheterogén rendszerek különleges tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek elsősorban a felületi jelenségekben nyilvánulnak meg.

7.10.1. A kolloidok tulajdonságai

Egy kolloid rendszer állapotát nagymértékben a részecskék mérete határozza meg. A részecskeméret alapján a kolloidok közé sorolható a füst, a köd és sok biológiai fontos makromolekula: fehérjék, DNS, RNS vagy számos poliszacharid vizes oldata.



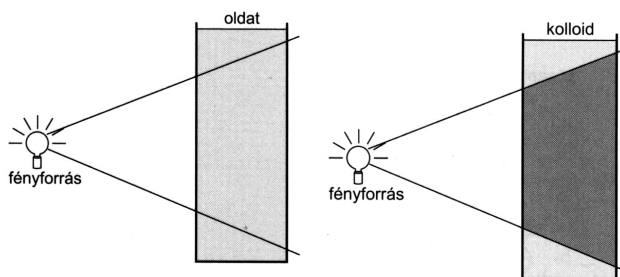
26. ábra. Különbféle kémiai és biológiai anyagok részecskéinek mérete

A valódi oldatoktól való eltérés a részecskék méretének, tömegének és nagy fajlagos felületének a következménye. **A kolloid rendszeren átbocsátott fény a részecskék mérete miatt (1-500 nm) szóródik**, míg az oldaton a fény szóródás nélkül halad át (27. ábra). A kolloidok fényszórását Tyndall-jelenségnek hívjuk. A kolloid részecskék viszonylagos nagy tömege és mérete miatt a gravitáció hatására a mérettől függően, különböző ülepedési sebességgel ülepednek. Centrifugában az ülepedés sebessége fokozható; a koncentrációgradiens időbeli változásának mérése alkalmas a kolloid részecskék méretének meghatározására.

Amint már említésre került, a kolloid részecskék egyik jellemző tulajdonsága **a nagy fajlagos felület**. Ennek **következtében a kolloidok adszorpciós képessége jelentős**. A kolloid részecskék a nagy felületi energia miatt felületük csökkentésére töreksenek, ezért a kolloid rendszerek aggregációval könnyen átalakulnak vagy átalakíthatók heterogén rendszerré.

7.10.2. A kolloidok előállítása és felosztása

A kolloid rendszerek mind homogén, mind heterogén rendszerekből előállíthatók: a homogén rendszerekből a kisméretű molekulák aggregációjával, a heterogén rendszerből a viszonylag nagyméretű részecskék diszpergálásával jönnek létre.



27. ábra. A kolloidok fényszórása

A különböző makromolekulák vizes oldata szinte mindig kolloid oldatnak tekinthető. A kolloidok felosztása történhet a **diszpergáló és a diszpergált anyag halmazállapota szerint**. Ennek megfelelően megkülönböztethetünk **habot** (a diszpergáló fázis folyadék, a diszpergált anyag gáz), **emulziót** (folyadék-folyadék), **gélt, szolt és szuszpenziót** (folyadék-szilárd), **aeroszolt** (gáz-folyadék vagy gáz-szilárd), **szilárd habot** (szilárd-gáz), **szilárd emulziót vagy gélt** (szilárd-folyadék) és **szilárd szolt** (szilárd-szilárd). A kolloid részecskék aggregációs készsége, valamint ülepedése miatt a kolloid rendszerek általában nem stabilak. A viszonylagos stabilitás függ a kolloidok összetételétől és sok esetben az adalékanyagok jelenlététől. Ez utóbbiakat **emulzifikáló anyagoknak** is nevezzük. Az adalékanyagok a kolloid részecske felületén védőréteget képezve megakadályozzák asszociátumok kialakulását és fázisok elkülönülését.

7.10.3. A hidrofil és hidrofób kolloidok

Ha a diszpergáló fázis víz, akkor a kolloid rendszereket **hidrofil és hidrofób kolloidokra** oszthatjuk. A hidrofil kolloidoknál a diszpergált részecskék és a vízmolekulák közt erős kölcsönhatások jönnek létre. Ezek a kolloidok csak a részecskék méretében különböznek a valódi vizes oldatoktól. A diszpergált anyag és az oldószer erős kölcsönhatása miatt a hidrofil kolloidok – mint pl. a fehérjék vizes oldata – viszonylag stabilak.

A hidrofil kolloidokban a diszpergált részecskék vízmolekulákat kötnek meg felületükön, miáltal a részecskék aggregációs készsége csökken. Erős elektrolitok a bennük levő pozitív és negatív ionok hidratációja miatt nagyszámú vízmolekulát vonnak el a kolloid felületéről, melynek következtében a részecskék aggregációs készsége megnövekszik, és az aggregált részecskék gravitáció hatására leülepednek.

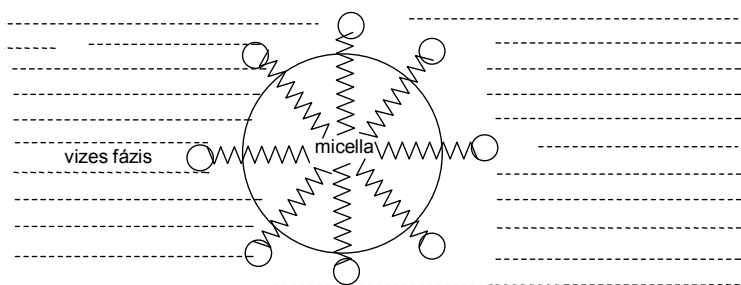
A fentiekben alapul a fehérjefrakciók elválasztása az ún. kisózással történő kicsapáskor. **A kolloidok erős elektrolitokkal történő kicsapása reverzibilis;** a csapadékos szuszpenziót vízzel szemben dializálva az ionok a rendszerből eltávoznak, és a kicsapott részecskék ismét diszpergálódnak a vizes oldatban.

A hidrofób kolloidokban nem jön létre kölcsönhatás a diszpergált részecskék és a víz között, ezért a hidrofób kolloidok nem stabilak; a diszpergált anyag asszociátumokat képezve könnyen elválík a diszpergált fázistól. Hidrofób kolloidok képződnek pl. esetenként túltelített oldatok kristályosodásakor. Gyors kristályosodáskor nagyon sok kristálygóc keletkezik, melyek kolloid méretű részecskékké növekednek.

Mint általában az elektrolitokra, a kolloid rendszerekre is jellemző az elektroneutralitás (a pozitív és negatív töltések száma azonos), de a töltések eloszlása az egyes kolloid részecskéken belül nem azonos, ezért **elektromos erőterben a részecskék töltésüktől függően vándorolnak**. A pozitív töltésű kolloid részecskéket negatív töltésű anionok veszik körül. A negatív töltésű réteg vastagsága az

anion méretétől és töltésétől függ. Ha az anionok elég közel kerülnek a kolloid részecskékhez, azok töltését semlegesítik, s így erősödik az aggregációra való hajlam és a kolloid koagulál.

Az asszociációs kolloidok olyan molekulákból jönnek létre, amelyek hidrophil és hidrophób csoportokat is tartalmaznak. Ilyenek pl. a hosszú hidrophób szénhidrogénláncot és karboxilcsoportot is tartalmazó zsírsavak (palmitinsav, sztearinsav), melyek sói a szappanok, valamint a detergensok és a foszfolipidek. Az oldás során a hidrophób molekularészek kölcsönhatásával több molekulából álló asszociátum jön létre, melyet micellának hívunk (28. ábra).



28. ábra. Micellaképződés vizes oldatban

A micellában **a hidrophób molekularészek a micella belseje, a hidrophil molekularészek a víz felé mutatnak**. A micellaképződésen alapul a szappanok és más detergensok tisztítóhatása. Mivel a zsíros-olajos szennyeződések hidrophób jellegükből adódóan a micella belső részén helyezkednek el, a micella külső részén lévő hidrophil csoportok pedig kölcsönhatást alakítanak ki a vízzel, a hidrophób szennyeződés detergens jelenlétében vízzoldhatóvá válik.

8. fejezet

A víz és a vizes oldatok

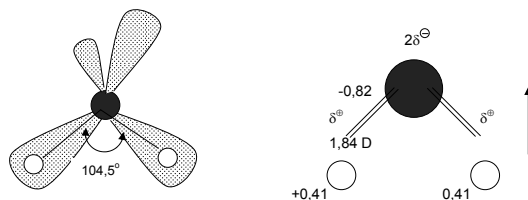
A víz a földi élet egyik legalapvetőbb feltétele, mert

- oldószerként reakcióközeg és szállítóanyag szerepet tölt be a sejtekben és a szövetekben,
- reakciópartnerként részt vesz számos biokémiai folyamatban,
- hozzájárul számos bioaktív makromolekula konformációjának kialakulásához,
- nagy fajhője és párolgáshője révén fontos szerepet játszik a szervezet hőháztartásában,
- jelentős mértékben hozzájárul az élő szervezetek számára elengedhetetlen környezeti feltételek biztosításához.

8.1. A vízmolekula szerkezete és tulajdonságai

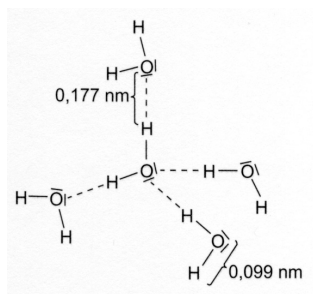
A víz összegképlete H_2O ; a vízben az oxigénatom kettő hidrogénatommal létesít kovalens kötést. Az oxigén vegyérték-elektronhéjának szerkezete alapállapotban $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. A két hidrogén $1s$ elektronjai az oxigén $2p_y^1$ és $2p_z^1$ pályáin lévő párosítatlan elektronokkal hozzák létre az O-H kötések. Ha az O-H kötések a p_y és p_z orbitálok alapállapotának megfelelő irányultság szerint jöttek volna létre, akkor a vízmolekulában a H-O-H kötésszög $109,48^\circ$ lenne. A vizsgálatok szerint azonban H-O-H kötésszög a vízben $104,5^\circ$, ami azzal magyarázható, hogy az oxigén $2s$ - és három $2p$ pályája sp^3 hibridpályákká alakul át. A két párosítatlan elektront tartalmazó hibridpálya kötést létesít 1-1 hidrogénatommal, a másik két hibridpálya pedig 1-1 nem kötő elektronpárt tartalmaz. A nem kötő elektronpárok közelebb vannak az oxigénhez a kötő elektronpároknál, és taszítóhatást gyakorolnak egymásra is, valamint a kötést létesítő elektronpárookra is. Ennek következtében az O-H kötések közelebb kerülnek egymáshoz, ami a tetraéderes kötésszög torzulását és a $104,5^\circ$ H-O kötésszög kialakulását magyarázza.

Az oxigén nagy elektronegativitása a vízmolekula O-H kötéseit létesítő elektronpárok oxigénhez közelebbi elhelyezkedését okozza. A kötőelektronpárok eltolódása az O-H kötések polárossá teszi; az oxigén részlegesen negatív ($-0,82$), a hidrogén pedig részlegesen pozitív ($+0,41$) töltésű lesz. Végso soron a poláros kötések és a molekula geometriája miatt **a vízmolekulák nagy állandó dipólusmomentummal** ($1,84 \text{ D}$) **rendelkeznek** (29. ábra).



29. ábra. A vízmolekula geometriája és poláros kötése

A vízmolekulák hidrogénkötéssel kapcsolódhatnak egymással. A vízmolekula oxigénatomjának nem kötő elektronpárjai és részleges negatív töltése vonzzák a másik vízmolekula egyik hidrogénatomját. **Egy vízmolekula négy másik vízmolekulával létesíthet hidrogénkötést (30. ábra).** A kialakult hidrogénkötés igen erős, mivel a kötést létesítő atomok egy egyenes mentén helyezkednek el.



30. ábra. A vízmolekulák között kialakuló hidrogénkötések

8.2. A víz és a jég szerkezete, tulajdonságai

A vízmolekulák között kialakuló hidrogénkötések miatt **a víz folyékony állapotban is részleges rendezettséget mutat.** A víz a hidrogénkötések által összetartott molekulaasszociátumokból és szabad vízmolekulákból áll, melyek között adott hőmérsékleten **dinamikus egyensúly van,** azaz az asszociátumokban lévő és a szabad vízmolekulák folyamatosan cserélődnek, miközben az asszociátumok és a szabad vízmolekulák száma nem változik.

A víz megfagyását követően a jégben a vízmolekulák nagyfokú rendezettséget mutatnak; minden oxigénatomot négy hidrogénatom vesz körül, melyek közül kettő kovalens kötéssel, kettő pedig hidrogénkötéssel kapcsolódik az oxigénhez. Az oxigén a négy hidrogénatomon keresztül másik négy oxigénatomhoz kapcsolódik, melynek során **kialakul a jégre jellemző háromdimenziós szerkezet.** A jég

sűrűsége ($0,9168 \text{ g/cm}^3$) kisebb, mint a 0°C -os víz sűrűsége ($0,99984 \text{ g/cm}^3$). A víz fagyása ezért térfogat-növekedéssel jár. Ezzel magyarázható, hogy a vizet tartalmazó üvegedények fagyáskor szétrepednek. A **víz sűrűségének hőmérsékletfüggése anomális**, azaz nem követi azt a törvényszerűséget, miszerint a folyadékok sűrűsége általában csökken a hőmérséklet növekedésével. A víz sűrűsége 0°C -on $0,99984 \text{ g/cm}^3$; a hőmérsékletet növelve $3,98^\circ\text{C}$ -on éri el a maximumát $0,99997 \text{ g/cm}^3$ -rel, majd a további hőmérséklet-emeléssel a sűrűség csökken. A fenti anomáliának köszönhetően télen a tavak és a folyók összes vízállománya nem fagy meg, hisz télen a vizek először egész tömegükben $3,98^\circ\text{C}$ -ra hűlnek le. További lehűlés esetén az alacsonyabb hőmérsékletű, de kisebb sűrűségű vízréteg a felszínen marad, és így **a fagyás a felső vízrétegben indul meg**. A felszínen képződő jégkéreg jó hőszigetelő, védi az alatta lévő vízréteget a további lehűléstől, megakadályozva ezzel a fenéig történő befagyást. A jégben és a vízben lévő hidrogénhidak miatt a molekulák közötti kölcsönhatás erős, mely kölcsönhatásokat csak viszonylag nagy energiabefektetéssel lehet legyőzni. Ennek következtében a víz olvadáspontja $0,0^\circ\text{C}$ és forráspontja $0,1 \text{ MPa}$ nyomáson $100,0^\circ\text{C}$. **Olvadáshője ($6,02 \text{ kJ/mol}$) és párolgáshője ($40,70 \text{ kJ/mol}$) sokkal nagyobb, mint a hasonló szerkezetű, de hidrogénkötéseket nem alkotó vegyületeké** (pl. kén-hidrogén). A víz nagy hőkapacitása miatt ($75,20 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$) jelentős mennyiségű hőt képes elnyelni vagy leadni anélkül, hogy hőmérséklete lényegesen megváltozna. Ennek következtében **szabályozza a környezet hőmérsékletét**, mérsékelve ezzel a szélsőséges hőmérséklet-változásokat. Hasonlóképpen szabályozza bizonyos hőmérséklet-határokon belül az állatok és az ember testhőmérsékletét a testfolyadékok segítségével. A víz elpárologtatásával a szervezet a felesleges hőt leadja, hisz a víz nagy párolgáshője miatt az izzadás nagy hőveszteséggel jár.

8.3. Vizes oldatok

A víz nagyon sok anyagnak jó oldószere, ami lehetővé teszi, hogy különböző molekulák és ionok vizes oldatban továbbíthatóak legyenek. Egy anyag oldhatóságát az oldandó anyag molekulái, az oldószer molekulái és az oldandó anyag és az oldószer molekulái között kialakuló vonzóerők határozzák meg. Apoláros anyagok vízben csak igen kismértékben oldódnak, mivel a vízmolekulák között ható vonzóerők lényegesen nagyobbak, mint az apoláros oldandó anyag és a vízmolekulák közötti erő. Mivel **a víz poláros molekula, könnyen lép kölcsönhatásba ionokkal, valamint dipólusmomentummal rendelkező molekulákkal**, különösen akkor, ha a molekula hidrogénkötések kialakítására is képes. Az ionok és molekulák oldódása vízben a következő módon megy végbe.

A kristályok felületén és csúcsain elhelyezkedő részecskékre a rácsot összetartó erők csak részben hatnak, ezért a kristályrácsból könnyebben eltávolíthatók. Ezek a részecskék **dipólus-dipólus kölcsönhatásokat alakítanak ki a**

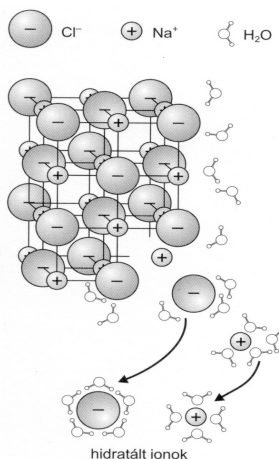
víz molekulákkal, és amikor a vízmolekulák és a részecskék közötti vonzóerő nagyobbá válik, mint a részecskékre a kristályrácsban ható vonzóerő, akkor a részecskék a kristályrácsból leszakadnak. A részecske leszakadása után újabb részecskék lesznek hozzáférhetőek a vízmolekula számára, és ez a folyamat addig folytatódik, amíg az egész kristály fel nem oldódik (31. ábra).

A kristályos anyagok oldódását kísérő hőváltozás ($\Delta H_{\text{oldás}}$) két hőeffektus algebrai összegeként értelmezhető. Az egyik ezek közül a **rácsenergia** abszolút értékével egyenlő energiabevitel, ami ahhoz szükséges, hogy a kristályt összetartó kötések felbomoljanak ($\Delta H_{\text{rács}} > 0$). A másik az ún. **szolvatációs hő** (víz esetében hidratációs hő), ami az oldatba jutott részecskék szolvátburkának (hidrátburkának) kialakulását kíséri ($\Delta H_{\text{szolvatáció}} < 0$).

Ennek megfelelően:

$$\Delta H_{\text{oldás}} = \Delta H_{\text{rács}} + \Delta H_{\text{szolvatáció}}$$

Így végső soron azt, hogy az oldás során energia ($\Delta H_{\text{oldás}}$) szabadul fel vagy nyelődik el, mindig az endoterm ($\Delta H_{\text{rács}}$) és az exoterm ($\Delta H_{\text{szolvatáció}}$) részfolyamat együttesen határozza meg.



31. ábra. Az ionkristály oldása vízben

Oldáshőnek nevezzük az **egységnyi tömegű vagy mólnyi mennyiségű anyag oldásakor felszabaduló vagy elnyelődő hőmennyiséget**. Kristályos szilárd anyagok oldásakor tehát az előzőek értelmében a rácsenergiának megfelelő energiát kell befektetni, **az oldás során pedig a hidratációs hő szabadul fel**. NaCl esetében a rácsenergia 769 kJ/mol, a hidratációhő –769 kJ/mol, melynek

következtében a számított oldáshő 0 kJ/mol. Ha az ionok hidratációhője nagyobb, mint a rácsenergia, akkor **az oldás során hő szabadul fel, az oldat felmelegszik, az oldódás exoterm** energiaváltozással jár. Ha a hidratációhő kisebb, mint a rácsenergia, akkor **az oldás során hő nyelődik el, az oldat lehűl, az oldás endoterm folyamat**. A gyakorlatban a rácsenergia és a hidratációhő különbségéből számított oldáshő nem mindig egyezik meg a mért értékkel, melynek az az oka, hogy az oldódás során a rács felbomlásán és a hidratált ionok képződésén túl más energiaváltozással járó folyamatok is lejátszódnak. Megváltozik pl. a vízmolekulák közötti kölcsönhatás, ami az oldószer-molekulák rendezettségének megváltozását eredményezi. A hidratációhő függ az ionok méretétől és töltésétől; minél nagyobb az iontöltés/ionsugár hányados, annál nagyobb lesz az ion hidratációja során felszabaduló hő.

8.4. Hidrátburok és kristályvíz

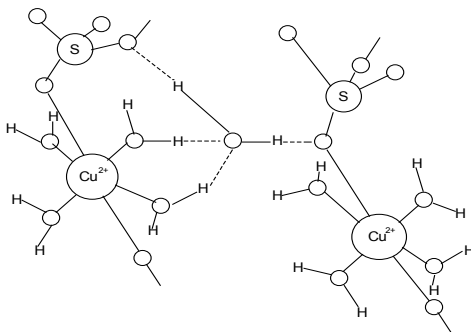
Az ionok méretüktől és töltésüktől függően különböző mennyiségű vízmolekulát kötnek meg dipólus-dipólus kölcsönhatással, hidrogénkötéssel vagy datív-kovalens kötéssel. Egy ionhoz annál erősebben kötődnek a hidratált molekulák, minél közelebb tudnak férközni az ionhoz. A legbelső koordinációs gyűrűben lévő kapcsolata a legerősebb az ionnal, az iontól távolodva pedig a kapcsolat lazul. A megkötött vízmolekulák száma a legtöbb esetben határozatlan, ezért nem, vagy csak aq-val jelezzük a hidrátburokot. Vannak azonban olyan fémionok, melyeknél ez a szám határozott. Pl. a Be^{2+} és a Cu^{2+} négy vízmolekulát, a Mg^{2+} és az Al^{3+} hat vízmolekulát kapcsol magához. Ilyenkor az ion belső koordinációs gyűrűjét viszonylag kevés vízmolekulából építi fel, melyeket azonban erősen magához köt. Ezek a kötések elég erősek ahhoz, hogy **az ionok a hidrátburokkal együtt mozogjanak**, ezért esetenként az ion képletének írásakor a koordinált vízmolekulák számát is jelöljük ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$).

A vízmolekulák beépülnek a kristályos anyagokba is; ezeket **a víztartalmú kristályos anyagokat hidrátoknak hívjuk**, és a kristályban lévő vizet, a kristályvizet, a vegyület képletében és kémiai elnevezésében is feltüntetjük. Pl. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [réz(II)-szulfát pentahidrát] (32. ábra), $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [vas(II)-szulfát heptahidrát], $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (kálium-alumínium-szulfát dodekahidrát).

A hidrátok **melegítés hatására kristályvizüket elveszítik**, ami a kristály szerkezetének és színének elvesztésével járhat. A vízmentes kristály akár a levegőből is könnyen felvehet vizet, melynek során visszaalakul kristályvízes formába. Azokat az anyagokat, melyek a levegőből is képesek vizet felvenni (Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgSO_4), **higroszkópos anyagoknak** hívjuk. Ezek alkalmasak a levegő, gázok, valamint folyadékok víztartalmának csökkentésére.

Vannak olyan ionok is, amelyek **hidratációja már kovalens (datív) kötéssel megy végbe**. Ilyen erős ion-víz kapcsolatra példa az $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ és az

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ komplex ion. Ezeket akvakomplex ionoknak is nevezik. A datív kötésű akvakomplex ionképződése a központi ion elektronhiányos szerkezetével magyarázható. Akvakomplexek főleg a telítetlen d-pályákkal rendelkező fémionoknál alakulnak ki (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).



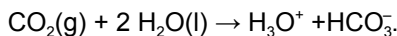
32. ábra. A réz(II)-szulfát pentahidrát szerkezete

8.5. A természetes vizek és az ivóvíz

A Földön található összes vízmennyiségnek mintegy 2,7%-a az emberi fogyasztásra alkalmas ivóvíz. Ennek nagy része sarkvidéki gleccserekben, jéghegyekben, mélyen a föld alatt vagy a lakott területektől messze eső tavakban, folyókban tárolódik. Ezek figyelembevételével **az ember által elérhető ivóvíz mennyiségét a Föld összes vízmennyiségének 0,003%-ára becsülik**. Minden természetes víz tartalmaz ionokat; a tengervízben a legnagyobb koncentrációban a kloridionok (19 g/dm^3), a nátriumionok ($10,6 \text{ g/dm}^3$) és a magnéziumionok ($1,39 \text{ g/dm}^3$) fordulnak elő. Az ivóvizek elsősorban az ásványokból kioldott ionokat tartalmazzák, de sokkal kisebb koncentrációban, mint a tengervíz.

Az ivóvízben leggyakrabban előforduló kationok: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , a leggyakrabban előforduló anionok: HCO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} .

A természetes vizek mindig tartalmaznak oldva különböző gázokat, melyek közül legnagyobb jelentősége a szén-dioxidnak és az oxigénnek van. A **szén-dioxid**, egyensúlyt tartva a víz HCO_3^- -ionjaival, **a vizet enyhén savassá teszi**:



A **vízben oldott oxigén rendkívül fontos** a vízi élővilág szempontjából, de ez teszi pl. képpé a vizet egyfajta öntisztulásra, melynek során az oldott gázokat

vagy illó szennyeződések az oxigén űzi ki. A szilárd szennyező anyagok az öntisztulás során ülepedéssel távoznak, vagy a vízben lévő mikroorganizmusok bontják el azokat.

8.6. A víz keménysége és sómentesítése

Technológiai, élelmiszer-ipari és egyéb szempontok miatt számos esetben kedvezőtlen, ha a víz „kemény”, azaz túl sok kalcium- és/vagy magnéziumionot tartalmaz. A **kemény vizek** legismertebb kedvezőtlen tulajdonsága az, hogy **bennük a szappanok mosóhatása lecsökken**, mivel a hosszú szénláncú karbonsavak nátrium- és káliumsói (szappanok) vízben rosszul oldódó alkáliföldfém-sókká alakulnak.

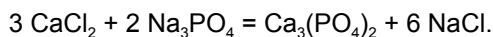
A hatályos Magyar Szabvány szerint **egységnyi az ún. összes keménysége annak a víznek, amely literenként 1 mg CaO-dal egyenértékű Ca^{2+} - és Mg^{2+} -iont tartalmaz.** (Az egység jele CaO mg/dm^3 .) Ennek ellenére ma is inkább az ún. német keménységi fokot (NK°) használjuk mértékegységként: $1 \text{ NK}^\circ = 10 \text{ mg CaO egy dm}^3 \text{ vízben}$.

Az összes keménységen belül megkülönböztetünk ún. változó és állandó keménységet. A változó keménység elnevezés arra utal, hogy a HCO_3^- -ionokhoz rendelhető **kalcium- és magnéziumionok a víz melegítése során karbonátok képződése közben kicsapódnak** kazánkő vagy vízkő formában:



A többi anionhoz rendelhető kalcium- és magnéziumionok a víz felforralása esetén is oldatban maradnak, ezért **az összes és változó keménység különbségét állandó keménységnek hívjuk.**

A **vízlágyítás a keménységet okozó kationok vízből való eltávolítását jelenti.** Korábban ezt általában kicsapásos módszerekkel végezték. Ezek közé tartozott az ún. **meszes-szódás** [mész, pontosabban oltott mész; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és **szóda**; Na_2CO_3 segítségével] és a **trinátrium-foszfátos** (triszó; Na_3PO_4) eljárás. Az utóbbi lényegét a következő reakcióegyenlet mutatja:



Manapság a vízlágyítást általában **ioncserélő technikával** végzik. Ennek lényege, hogy a vizet Na^+ -formára hozott kationcserélő oszlopon (kationcserélő műgyanta vagy zeolit) engedik át, miközben a vízben lévő alkáliföldfém-ionok nátrium-ionokra cserélődnek. Az oszlopok regenerálása konyhasóoldattal történik.

A kémiailag tiszta víz előállításának klasszikus, ámde ma is sok esetben használatos módja a **desztillálás**. Ha a desztillált vizet analitikai laboratórium számára állítjuk elő, csak egészen jó minőségű üvegből vagy kvarcból gyártott berendezést szabad alkalmazni. Bizonyos analitikai feladatok (mikroelemek meghatározása) esetén a tisztasági követelmények olyan magasak lehetnek, hogy csak kétszer desztillált vizet (bidesztillált víz) használhatunk.

Az utóbbi évtizedekben ezen a téren is tért hódított az **ioncserélő technika**. Ez esetben azonban először a fémionokat H^+ -ionokra kell kicserélni egy megfelelően előkészített kationcserélő műgyantaoszlop segítségével, majd az arról távozó, sósavat, kénsavat és egyéb savakat tartalmazó folyadékot egy OH^- -formára hozott anioncserélő műgyantaoszlopon kell átengedni. A kationcserélő regenerálását sósavoldattal, az anioncserélőét nátrium-hidroxid-oldattal kell végezni.

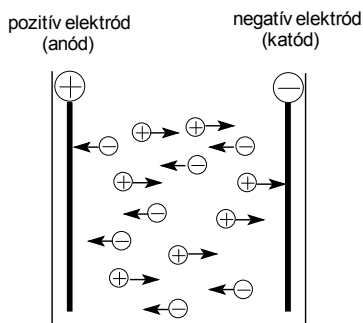
Az **ionmentes víz** minőségét legegyszerűbben úgy ellenőrizhetjük, hogy megfelelő elektromos műszerrel (konduktométer) mérjük annak **fajlagos vezető-képességét**. Minél kisebb a fajlagos vezetőképesség, annál kisebb a víz iontartalma. A közönséges desztillált víz fajlagos vezetőképessége $0,5-1 \times 10^{-6} W^{-1}cm^{-1}$.

9. fejezet

Savak, bázisok és sók

9.1. Elektrolitok és az elektrolitos disszociáció

Az elektrolitok olyan anyagok, amelyekben az **ionos vegyületek** alkalmas oldószerben feloldva (vagy oldószer nélkül csak megolvasztva) részben vagy egészben pozitív és negatív töltésű részecskékre, **kationokra és anionokra bomlanak az elektrolitos disszociáció során**. Az elektrolitoldatok makroszkopikus mennyiségében az ellentétes előjelű iontöltések mindig kiegyenlítik egymást (elektroneutralitás tétele).



33. ábra. Az elektromos áram vezetése elektrolitokban

Az elektrolitoldatok az ún. **másodfajú vezetők** közé tartoznak, ami alatt azt értjük, hogy az **elektromosságot ionok szállítják** (33. ábra). (Ellentétben az elsőfajú vagy fémes vezetőkkel, amelyekben ezt a funkciót a potenciálkülönbség hatására elmozduló elektronok töltik be.) Kémiai értelemben az elektrolitok a savak, a bázisok vagy a sók közé sorolhatók, így az ún. elektrolit-egyensúlyok tulajdonképpen sav-bázis egyensúlyokat jelentenek.

Az **elektrolitos disszociáció mértéke az anyagi minőség, az oldott anyag és az oldószer, a hőmérséklet és a koncentráció függvénye**. Ha az oldott anyag túlnyomó többsége disszociált állapotban van, erős elektrolitról, ellenkező esetben gyenge elektrolitról beszélünk. A savak és bázisok között erős és gyenge

elektrolitok gyakran előfordulnak, a sók azonban kevés kivételtől eltekintve az erős elektrolitok közé tartoznak.

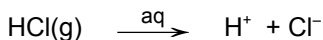
Valamely oldat adott komponensét tekintve **a disszociáció mértékét az ún. disszociációfokkal (a)** jellemezhetjük. Definíció szerint:

$$\alpha = n_d/n \quad 0 \leq \alpha \leq 1,$$

ahol: n_d = a disszociált (elbomlott) anyagmennyiség (mol),
 n = a kiindulási anyagmennyiség (mol).

Az előzőek értelmében az erős elektrolitok disszociációfoka, függetlenül a koncentrációtól, gyakorlatilag 1, a nemelektrolitoké viszont nulla. A disszociáció % ennek megfelelően 100 és nulla között van. A gyenge elektrolitok disszociációfoka 0 és 1 között változik a koncentrációtól függően.

Erős elektrolitokat képeznek a viszonylag nagy polaritású kötéseket tartalmazó molekulák is. Ezek vízben történő oldása során kationokra és anionokra esnek szét a víz kötéseiket polarizáló hatására. A sósavmolekulákat pl. vízbe vezetve felbomlik a hidrogén- és a klóratomok közötti kötés, és hidrogén- és klorid-ionok keletkeznek:

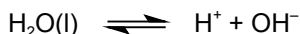


Számos, vízben jól oldódó molekula kismértékben disszociál ionokra; az ecetsav 1 M-os oldatában 1000 ecetsav-molekulából mindössze 4 bomlik fel CH_3COO^- -ra és H^+ -ra.



9.2. A víz disszociációja

A kémiaiilag tiszta víz csak kismértékben disszociál:



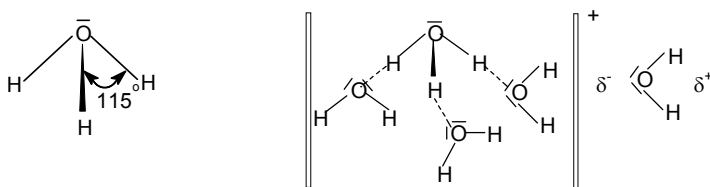
A csekély disszociáció miatt **a tiszta víz csak igen csekély mértékben vezet az elektromos áramot.** A H^+ , mint legkisebb pozitív töltésű ion, nagy polarizáló erővel rendelkezik, ezért közte, valamint a vízmolekula között, annak dipólus jellege miatt, erős vonzás lép fel. Ezért vizes oldatban a **H^+ soha nem fordul elő,** hanem **H_2O molekulával kapcsolódva H_3O^+ oxóniumiont alkot.** A víz disszociációjának egyenlete helyesen:



A hidrogénre disszociáló anyagok vízben való oldódásának korrekt egyenletei pedig pl.:



Az oxóniumionban az atomok trigonális piramisos elrendeződést mutatnak. Vizes oldatban a H_3O^+ -t négy vízmolekula veszi körül, melyek közül három hidrogénkötéssel, egy pedig ionos kötéssel kapcsolódik a H_3O^+ -hoz (34. ábra).



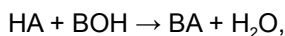
34. ábra. Az oxóniumion geometriája és a víz kapcsolódása az oxóniumionhoz

9.3. Az Arrhenius-féle sav-bázis elmélet

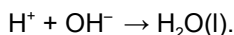
Az Arrhenius-féle elmélet a savakat és a bázisokat egymástól lényegében függetlenül és csupán vizes közeg esetén értelmezi. Ebben a felfogásban **a savak, ill. a bázisok olyan anyagok, amelyek vízben való oldáskor H^+ -ionra és savmaradék-anionra (A^-), ill. bázismaradék-kationra (B^+) és OH^- -ionra disszociálnak:**



Az Arrhenius-féle elméletben az ionok keletkezése csupán bomlási folyamat (elektrolitos disszociáció) eredménye, így tehát a H_3O^+ -ionok (oxóniumionok) létrejötte csupán a H^+ -ionok hidratációjának, tehát csak egy másodlagos folyamatnak tekinthető. Ezen elmélet szerint a közömbösítési reakció:

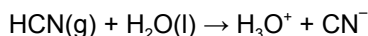
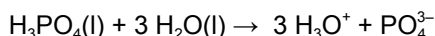
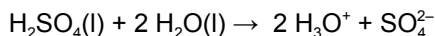
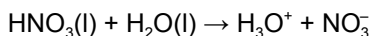


vagyis lényegileg a vízképződés:

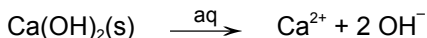
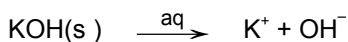
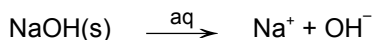


Fogyatékosságai ellenére az **Arrhenius-féle elméletet** ma sem célszerű figyelmen kívül hagyni, mivel **általa számos fontos egyensúlyi folyamat egyszerűen megmagyarázható**, továbbá olyan lényeges fogalmak kapcsolódnak hozzá, mint pl. a pH, a pOH, a só stb. (A pH és pOH fogalom az egyensúlyoknál kerül tárgyalásra.)

Arrhenius definíciója szerint **savak** tehát **azok az anyagok, amelyek vízben hidrogénionokra és savmaradék-ionokra disszociálnak**, oldatuk savas kémhatású, mivel a H^+ koncentrációja nagyobb, mint a OH^- koncentrációja:

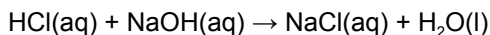


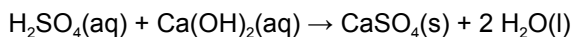
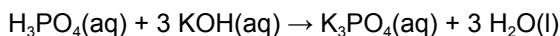
Bázisok pedig azok az anyagok, amelyek **vizes oldatban hidroxidionokra disszociálnak**, oldatuk lúgos kémhatású, mert az OH^- koncentrációja meghaladja a H^+ koncentrációt:



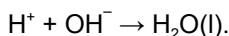
Az elektrolitok erőssége szerint csoportosítva a savakat és bázisokat megkülönböztethetünk **erős savakat és erős bázisokat, melyek vizes oldatukban teljes mértékben disszociálnak** ($\alpha = 1$). Ezzel szemben a **gyenge savak és gyenge bázisok vizes oldatukban csak kismértékben disszociálnak** ($\alpha < 1$). Erős savak pl. a HCl, a HI, a HNO_3 és a H_2SO_4 , míg gyenge savak pl. a HF, a CH_3COOH , a HCN. Erős bázis pl. a NaOH, a KOH, míg gyenge bázis az NH_4OH .

Savak és bázisok egymás közötti reakciója **a közömbösítés**, ami **só- és vízképződéssel jár**:





A közömbösítési reakciókat a disszociált ionokkal felírva, majd az egyenlet mindkét oldalán a változatlan formában meglévő ionokat elhagyva, a közömbösítési reakció a víz ionjaiból történő képződési reakciójára redukálódik:



9.4. Az elektrolitok vezetőképessége

Az elektrolitok vezetőképessége az oldatban lévő ionok számától (disszociációfoktól), az ion töltésétől és mozgékonyaságától függ. Az oldat vezetőképessége fordítottan arányos az ellenállással (R), amely függ a vezető hosszától (l) és keresztmetszetétől (A).

$$R = \zeta \cdot \frac{l}{A},$$

ahol ζ (dzéta) a fajlagos ellenállás, az egységnyi hosszúságú és keresztmetszetű vezető ellenállása. A vezetőképesség az ellenállás reciproka, azaz:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\zeta} \cdot \frac{A}{l}.$$

A fajlagos ellenállás reciproka a fajlagos vezetőképesség (khí) $\chi = \frac{1}{\zeta}$.

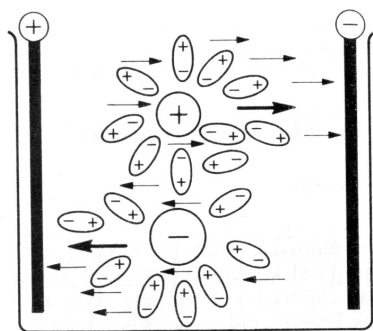
Az elektrolitok vezetőképességének jobb összehasonlíthatósága miatt az ekvivalens vezetőképesség (Λ) bevezetése szükséges, melyet a fajlagos vezetőképesség és a hígítás (V , ami az egyenértéktömegű elektrolitot tartalmazó oldat térfogata cm^3 -ben) szorzatából kapunk:

$$\Lambda = \chi \cdot V.$$

Az elektrolitok ekvivalens vezetőképessége, disszociációfoka és a hígítás közötti összefüggés egy erős (sósav) és egy gyenge (ecetsav) elektrolit esetén az alábbi. Az erős elektrolitok tömény oldatban is teljes mértékben disszociálnak, ekvivalens vezetőképességük hasonló a végtelen nagy hígításnál mért értékhez.

A gyenge elektrolitoknál viszont mind a disszociáció, mind a vezetőképesség tömény oldatban csak kismértékű, ami a hígítással növekszik. **Végtelen nagy hígításban a gyenge elektrolitok is teljes mértékben disszociálnak**, és ekvivalens

vezetőképességük is maximális. Az ekvivalens vezetőképesség mérésével lehetőség van a gyenge elektrolit disszociációfokának meghatározására. **Nagyon tömény elektrolitok esetében** a disszociációfok és az ekvivalens vezetőképesség közötti összefüggés nem alkalmazható, mert a teljes disszociáció ellenére ($\alpha = 1$) a vezetőképesség csökken. A vezetőképesség-csökkenés magyarázható az egymáshoz viszonylag közel eső hidratált ionok elektrosztatikus kölcsönhatásával. **A kationok és az anionok akadályozzák egymás mozgását**, mivel az elektromos erőterben ellentétes irányba mozognak (35. ábra).



35. ábra. Erős elektrolitok tömény oldatában előforduló ionkölcsönhatások

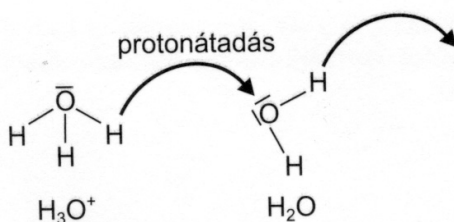
Az elektrolitok tömény oldatában az ionok elektrosztatikus kölcsönhatása a koncentrációval és a töltéssel arányos. Az elektrolitokat ilyen szempontból az ún. ionerősséggel (I) jellemezhetjük, amely definíció szerint az ionok koncentrációja ($c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$) és töltése négyzetének ($z_1^2, z_2^2, z_3^2, \dots, z_i^2$) szorzata:

$$I = 1/2 \cdot (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + c_3 \cdot z_3^2 + \dots + c_i \cdot z_i^2) = 1/2 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$$

Az ionok mozgékonyágáról 18 °C-on az alábbi összeállítás tájékoztat:

Ionok	Mozgékonyág (cm/s)
<i>Kationok</i>	
H ⁺	3,3 · 10 ⁻³
Na ⁺	4,5 · 10 ⁻⁴
K ⁺	6,8 · 10 ⁻⁴
Cu ²⁺	4,8 · 10 ⁻⁴
Ag ⁺	5,7 · 10 ⁻⁴

Ionok	Mozgékonyosság (cm/s)
<i>Anionok</i>	
OH^-	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$6,9 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	$6,4 \cdot 10^{-4}$
CH_3COO^-	$3,7 \cdot 10^{-4}$

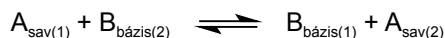
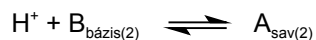


36. ábra. A hidrogénionok nagy mozgékonyságának magyarázata

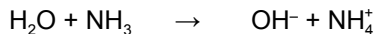
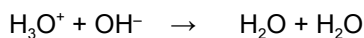
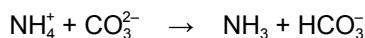
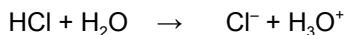
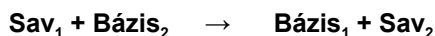
Az elektrolitok vezetőképessége az ionok száma mellett függ az ionok méretétől, töltésétől és mozgékonyságától. A H^+ és az OH^- mozgékonyága lényegesen nagyobb, mint az összes többi hasonló nagyságú ioné. A H^+ vizes oldatban H_3O^+ formában van jelen, melynek mérete alapján a K^+ -hoz hasonló mozgékonyságúnak kellene lennie. A H_3O^+ lényegesen nagyobb mozgékonyága a H_3O^+ és a vízmolekulák kölcsönhatásával, valamint a víz nagyszámú molekulára kiterjedő hidrogénkötéseivel magyarázható, ami **lehetővé teszi a protonok átadását a vízmolekulák között** (36. ábra). Ennek következtében **a proton csak átadódik egyik vízmolekuláról a másikra, tehát valójában nem teszi meg az elektródhoz vezető utat**. Az OH^- ionok szintén rendellenesnek tűnő mozgékonyága hasonló mechanizmussal magyarázható.

9.5. A Brönsted–Lowry-féle sav-bázis elmélet

A Brönsted-féle elmélet szerint **savak mindazok a molekulák vagy ionok, amelyek protont képesek leadni, bázisok pedig azok, amelyek protont képesek felvenni** (protondonorok, ill. protonakceptorok). A sav-bázis reakció tehát mindig a kémiai rendszerek közötti protonmegoszlás, ami új sav és új bázis keletkezéséhez vezet. Az összetartozó sav-bázis párokat **konjugált sav-bázis pároknak**, a sav-bázis reakciókat **protolitikus reakcióknak**, a protonmegoszlást kifejező egyensúlyt pedig **protolitikus egyensúlynak** nevezzük. Általános egyenlettel kifejezve:

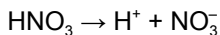
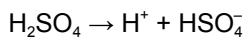
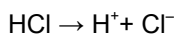


Az elmélet szerint a molekulák és ionok sav-bázis jellege nem abszolút, hanem a kémiai körülményektől (reakciópartnertől) függő tulajdonság. Protonleadás csak akkor lehetséges egy sav részéről, ha jelen van egy bázis, ami a protont felveszi; tehát **a savak konjugált bázissá és a bázisok konjugált savvá történő átalakulása egy reakción belül játszódik le**. A sav-bázis folyamat két bázisnak a protonért folytatott versengéseként is felfogható.

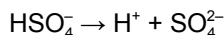


A savakat és a bázisokat a Brönsted-féle elmélet szerint az alábbiak szerint csoportosíthatjuk:

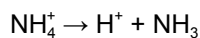
– **Neutrális savak**, pl. a sósav, kénsav és salétromsav:



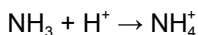
– **Anionsavak**, pl. hidrogén-szulfát-ion:



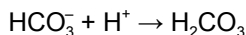
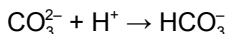
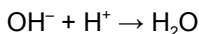
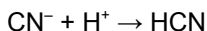
– **Kationsavak**, pl. az ammóniumion:



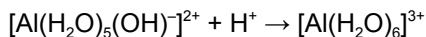
– **Neutrális bázisok**, pl. ammónia:



– **Anionbázisok**, pl. cianid-, hidroxid-, karbonát- és hidrokarbonát-ionok:



– **Kationbázisok**, pl. hidratált alumíniumion:



Míg az Arrhenius-féle elmélet csak a vizes rendszerekben lejátszódó sav-bázis folyamatokra alkalmazható, addig a Brönsted-féle elmélet a sav-bázis folyamatokat az összes protolitikus rendszerben általánosan írja le. Jól példázzák ezt a perklórsav, a víz, az ecetsav és az etilalkohol közti protolitikus folyamatok:

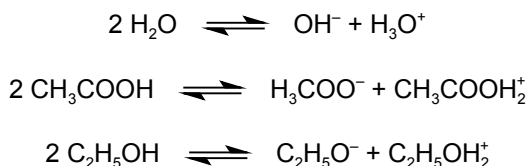


Az Arrhenius-elmélet szerinti savak és bázisok a Brönsted–Lowry-elmélet szerint is savaknak és bázisoknak tekinthetők. Ez utóbbi azonban a savak körét kiterjeszti a proton leadására képes ionokra (NH_4^+ , HSO_4^-), a bázisok körét pedig kiterjeszti a proton megkötésére képes ionokra (SO_4^{2-} , HCO_3^-), valamint a molekulákra (H_2O) is. **Számos anyag savként és bázisként is reakcióba léphet a reakciópartner protonaffinitásától függően.** Ezeket az anyagokat **amfoter vegyületeknek** nevezzük. Ilyen pl. a H_2O , az ammónia, a HCO_3^- , a HSO_4^- , az $\text{Al}(\text{OH})_3$, a karbamid stb.

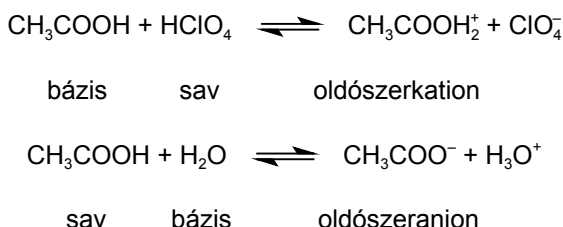
9.6. Autoprotolízis

Számottevő dipólusmomentummal rendelkező ún. poláros oldószerek molekulái között sajátos protonmegoszlás alakul ki. Az alábbi egyenletekből látható,

hogy ennek háttérében a Brönsted–Lowry-elmélet szerint értelmezhető sav-bázis folyamatok állnak.



Ha egy ilyen oldószerben hozzá képest savas vagy bázikus karakterű anyagot feloldunk, az oldószerkationok (H_3O^+ , $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$), ill. az oldószeranionok (OH^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) túlsúlyba kerülnek:



Ezek szerint adott oldószer esetén azok az anyagok tekinthetők savaknak és bázisoknak, amelyek az oldószerkationok, ill. az oldószeranionok számát növelik.

9.7. Savak és bázisok erőssége

A Brönsted–Lowry-elmélet szerint a savak és bázisok erősségét a protonkötő képesség szabja meg. Az erős savak könnyen adnak le protont, az erős bázisok pedig nagy protonkötő képességgel rendelkeznek. Ebből következően **erős savakból protonleadással gyenge konjugált bázis, erős bázisból pedig protonfelvétellel gyenge konjugált sav képződik**. A 18. táblázat a konjugált sav-bázis párok erősségét mutatja.

A savak és bázisok relatív erőssége szabja meg, hogy egy sav-bázis reakcióban a kiindulási anyagok teljesen átalakulnak-e a megfelelő konjugált savvá, ill. bázissá, vagy a reakció egyensúlyra vezetve, a keletkező konjugált sav-bázis pár mellett a kiindulási sav és bázis egy része is megtalálható a reakcióelegyben. A legnagyobb gyakorlati jelentősége a savak és bázisok vizes közegben mutatott relatív erőssége összehasonlításának van. Savak és bázisok abszolút erősségét pedig a vizes oldataikban kapott disszociációs egyensúlyok segítségével hasonlíthatjuk össze.

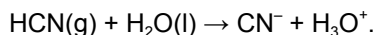
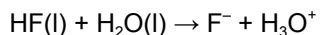
A táblázatban a víz felett lévő ionok protonkötő képessége kisebb, mint a vízé, ezért ezek az ionok gyengébb bázisok, mint a víz. Ezért ezeknek az ionoknak megfelelő konjugált savak (HNO_3 , HCl) vízben történő oldódása során a savak ionizációja teljesen lejátsszódik:



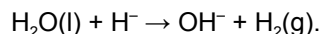
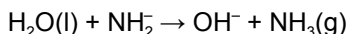
18. táblázat. A konjugált sav-bázis párok erőssége

	Sav	Bázis	
<i>Erős sav</i>	HClO_4	ClO_4^-	<i>Gyenge bázis</i>
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HI	I^-	
	HBr	Br^-	
	HCl	Cl^-	
	HNO_3	NO_3^-	
	H_3O^+	H_2O	
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	
	HNO_2	NO_2^-	
	HF	F^-	
	CH_3COOH	CH_3COO^-	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
	H_2S	HS^-	
	HCN	CN^-	
	NH_4^+	NH_3	
	HS^-	S^{2-}	
	H_2O	OH^-	
	NH_3	NH_2^-	
<i>Gyenge sav</i>	H_2	H^-	<i>Erős bázis</i>

Ennek megfelelően a táblázatban a H_3O^+ felett lévő savak erős savak, az ezeknek megfelelő konjugált bázisok pedig gyenge bázisok. A táblázatban a víz alatt lévő bázisok (F^- , CN^-) a víznél erősebb bázisok, a nekik megfelelő konjugált savak (HF , HCN) pedig a H_3O^+ -nál gyengébb savak. Vizes oldatukban a relatív sav-, ill. báziserősségnek megfelelő egyensúly alakul ki:



Ennek következtében **a gyenge savak vizes oldatukban csak részlegesen disszociálnak**, a disszociációfokot a sav konjugált bázisa és a víz közötti bázis-erősség viszonya szabja meg. A táblázatban az OH^- alatt felsorolt anionok a hidroxidionnál erősebb bázisok, ezért ezen ionoknak vízzel való reakciója a víz protonjainak megkötését eredményezi:



A táblázatban az OH^- felett, de a víz alatt lévő bázisok az OH^- -nál gyengébbek, de a víznél erősebbek; ezen bázisok és a víz között az alábbi reakciók játszódhatnak le:



A fentiek miatt a gyenge savak (HF, HCN) jól disszociáló sóinak (NaF, KF) oldódása növeli az OH^- -koncentrációt a H_3O^+ -hoz képest. Ezzel szemben a gyenge bázisokból képződő sók (NH_4Cl) kation komponense (NH_4^+) vizes oldatban növeli a H_3O^+ -koncentrációt az OH^- -koncentrációhoz képest az alábbiak szerint:



9.8. A kémiai kötés és savi erősség

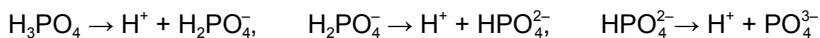
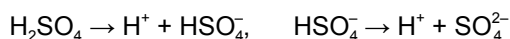
A savak protonleadó képességét a hidrogénatomnak a molekulában az egyéb atomokkal kialakított kötéseinek erőssége és jellege határozza meg. Minél nagyobb a hidrogénhez kapcsolódó atom (X) mérete, annál gyengébb az X-H kötés, ezért **a savi erősség a hidrogénhez kapcsolódó atom átmérőjének növekedésével nő**. A hidrogénhez kapcsolódó atom elektronegativitásának növekedése elősegíti a kötés polarizációját, amivel megkönnyíti a protonleadást. **Minél nagyobb a kapcsolódó atom elektronegativitása, annál nagyobb a savi erősség**. Ennek vizsgálatánál tehát mind a hidrogénatomhoz kapcsolódó atom méretét, mind az elektronegativitását figyelembe kell venni. A halogénatomok esetében pl. az atomok elektronegativitásának csökkenő sorrendje: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, az atomsugár tekintetében pedig a sorrend $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. **Az elektronegativitás-különbségek alapján a HF, a méretkülönbség alapján pedig a HI lenne a legerősebb sav**. Gyakorlati tapasztalatok alapján a haloidsavak erőssége az alábbi sorrend szerint

változik: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. Úgy tűnik tehát, hogy a hidrogénhez kapcsolódó atom méretváltozásából adódó kötéserősség-csökkenés nagyobb mértékben növeli a savi erősséget, mint amilyen mértékben az elektronegativitás-különbségek-ből adódó kötéspolarizáció-változás azt csökkenti. Megjegyzendő azonban, hogy a hidrogén-fluorid olyan gyenge sav, hogy arra még az igen kis kötéstávolság sem nyújt elegendő magyarázatot. (A másik három HX vegyület kifejezetten az erős savak közé tartozik.) Az anomália abból következik, hogy a **HF molekulák** viszonylag **erős hidrogénkötésekkel kapcsolódva meglehetősen stabil, láncszerű asszociátumokat alkotnak, s így a disszociáció visszaszorul.**

A periódusos rendszer egy oszlopában lefelé haladva a savi erősség fokozódik. Így pl. a hidrogénnek az oxigéncsoport elemeivel alkotott vegyületeinek savi erőssége a következő: $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$. Ennek az oka, hogy az atomok átmérőjének növekedése csökkenti a hidrogénnel alkotott kötés energiáját, elősegítve ezzel a proton disszociációját. **A periódusokban a savi erősséget a hidrogénhez kapcsolódó atomok elektronegativitása határozza meg** ($\text{N} < \text{O} < \text{F}$), ezért a savi erősség sorrendje: $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$.

Az oxosavak esetén a savi erősség annál nagyobb, minél nagyobb az oxigénhez kapcsolódó atom elektronegativitása: $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$. Ennek nyilvánvaló oka az, hogy a nagyobb elektronegativitású X atom nagyobb mértékben polarizálja, ill. gyengíti a hidrogén és az oxigén közötti kötést.

Az oxosavakban a $\text{H}-\text{O}$ kötés polarizációja növekszik az X atomhoz kapcsolódó nagy elektronegativitású atomok számával. Így pl. a klór különböző oxosavainak erőssége az alábbi sorrend szerint változik: $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HOCl}$. A klóratommal létesített kötést a három oxigénatom nagyobb mértékben polarizálja, mint a kettő, ami magyarázatul szolgál a savi erősség sorrendjére. **A többértékű protont tartalmazó savak disszociációja több lépésben játszódik le:**



A HSO_4^- , a H_2PO_4^- és a HPO_4^{2-} gyengébb sav, mint a H_2SO_4 vagy a H_3PO_4 , mivel az ion negatív töltése a protonra nagyobb vonzóerővel hat, mint a semleges molekula. Ezért a savi erősség sorrendje: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HSO}_4^-$ és $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$.

9.9. A Lewis-féle sav-bázis elmélet

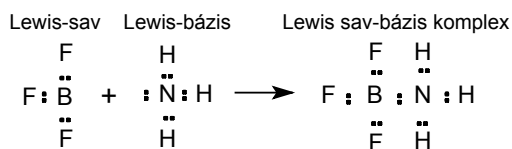
A Brönsted–Lowry-féle elmélet azokat a sav-bázis reakciókat írja le, ahol a reakciópartnerek között protonok átadása történik. Mind az Arrhenius-, mind a Brönsted–Lowry-elmélet szerint **a sav-bázis reakciókra jellemző, hogy:**

– a reakció gyors, pillanatszerű,

- a reakció a savas és bázikus tulajdonságok egyidejű megszűnését eredményezi, ezért a sztöchiometrikus reakció végpontja indikátorral jelezhető,
- erős savak, ill. bázisok a gyenge savakat, ill. bázisokat sóikból felszabadítják,
- savak és bázisok több kémiai reakciót katalizálhatnak.

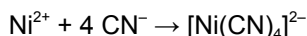
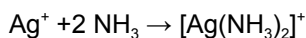
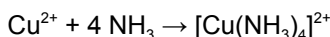
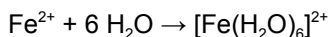
A Brönsted–Lowry-féle protolitikus elmélet a klasszikus sav-bázis fogalmat nagymértékben kiterjesztette, hátránya azonban az, hogy a sav-bázis funkciót proton jelenlétéhez köti, holott olyan vegyületek is lehetnek savas, ill. bázikus tulajdonságúak, amelyek hidrogént nem is tartalmaznak. Ilyen pl. a kalcium-oxid és a szén-dioxid egyesülése mészkővé, vagy a nátrium-oxid és a szilícium-dioxid egyesülése nátrium-szilikáttá.

Lewis továbbfejlesztette a **sav-bázis reakciók elméletét** oly módon, hogy a szóban forgó folyamatokat **protoncsere helyett elektronpárcserével magyarázza**. Szerinte bázisok azok az anyagok, amelyeknek szabad reakcióképes elektronpárjuk van (elektrondonorok), és savak azok, melyek szabad elektronpár felvételére képesek (elektronakceptorok). Semlegesítés során tehát koordinatív kovalens kötés jön létre a reakciópartnerek között. Pl.:



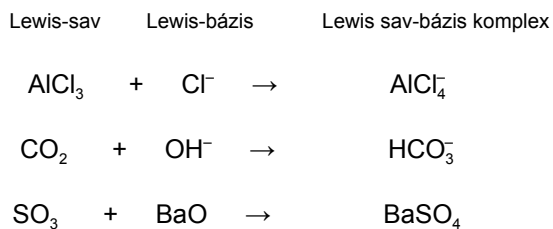
A Lewis-féle elmélet szerint számos olyan anyag nevezhető savnak, ill. bázisnak, amelynek jellegét ilyen értelemben másként nem tudjuk magyarázni. Lewis-féle sav pl. a bór-trifluorid, az alumínium-klorid és az ón(IV)-klorid.

A **savak Lewis-féle definíciója** általánosabb a **Brönsted-féle meghatározásnál**, mert oldószertől függetlenül mindazokat az anyagokat magában foglalja, amelyekben valamely **atom- vagy atomcsoport külső elektronhéja nem lezárt**. Az elmélet átfogóbb voltát bizonyítja, hogy a fémionok komplexképző reakcióit is sav-bázis folyamatként képes értelmezni: a fémkation a sav, a ligandum pedig a bázis:



A Lewis-féle elmélet hátránya, hogy nem értelmezhetők általa savaknak azok az anyagok, amelyeket egyébként protonleadó képességük folytán savnak tekintünk (sósav, salétromsav, kénsav stb.). Így ezeket **H-savak** néven külön csoportba foglaljuk.

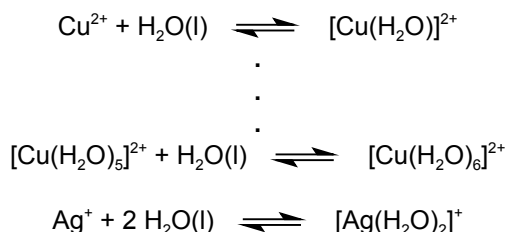
A Lewis-féle sav-bázis elméletnek különösen a komplex vegyületek kémiájában, valamint a sav vagy bázis katalizálta szerves kémiai reakciókban van nagy jelentősége. Az előzőekben nem említett néhány sav-bázis reakció egyenlete az alábbi:



10. fejezet

Komplex vegyületek

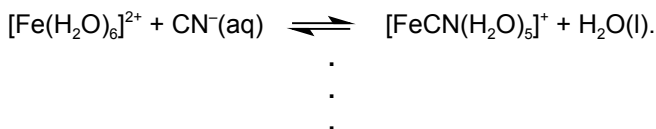
Vizes oldatokban a fémionok a vízmolekulákkal koordinált kovalens kötéseket létesítenek. A periódusos rendszer s-mezőjében található fémionok (kis töltésű és nagy átmérőjű ionok) lazán kötött hidratátokat képeznek. A kis átmérőjű és nagy töltésű ionok (mint amilyenek a d-mező fémionjai) erősen kötött, stabil hidratátokat hoznak létre a vízzel. A kialakuló kötést a Lewis-féle elmélettel értelmezhetjük, ugyanis a fémion Lewis-féle savnak (elektronpár-akceptor), az elektronpár-donor H_2O -molekula pedig Lewis-bázisnak tekinthető. **Az ilyen vagy hasonló módon kialakuló összetett ionokat vagy molekulákat komplexeknek nevezzük. (Fém-atomok vagy fémionok kapcsolódnak semleges molekulákhoz vagy anionokhoz datív kötéssel.)** Jelen esetben, mivel vízmolekulák vesznek részt elektronpár-donorként a komplexképződésben, akvakomplexeiről beszélünk. A Cu^{2+} vagy Ag^+ vizes oldatában az alábbi hidratált ionformák (akvakomplexe) alakulnak ki:



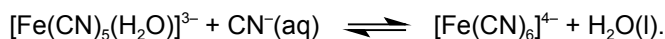
A koordinált kötésű vízmolekulákat vizes oldatban részben vagy teljesen helyettesíthetik olyan molekulák vagy ionok, amelyek Lewis-bázisként viselkedve elektronpár átadására alkalmasak. Például ammóniamolekulával a vízmolekulákat helyettesítve az alábbi komplexet kapjuk:



amelyben a nitrogénion az elektronpár-donor. A hat vízmolekulát tartalmazó [hexaakva-ferrát(II)]-ionban a vízmolekulák egymás után kicserélhetők cianidionokkal:



Utolsó lépcsőként az alábbi folyamat megy végbe:



Ennek eredményeként végül is a vas(II)ion hat cianidionnal alkot datív (koordinált kovalens) kötést.

10.1. A fémkomplexek szerkezete

Az előzőekből kiderült, hogy a fémkomplexek képződésében a fémen kívül elektrondonorként funkcionáló semleges molekulák vagy anionok vesznek részt. **A kialakuló struktúrában a fémet központi atomnak, az említett kapcsolódó részeket pedig ligandumoknak nevezzük.** Aszerint hogy ezek hány szabad elektronnal rendelkeznek, egy-, két-, ill. többfunkciós ligandumokról beszélünk (más elnevezéssel egyfogú, kétfogú, ill. többfogú ligandumok). **A ligandumok alkotják az ún. első koordinációs szférát, melynek összetétele sztöchiometrikus arányok szerint alakul ki.** Oldatok esetén ehhez kapcsolódik a már lényegesen lazább szerkezetű és sztöchiometrikusan pontosan nem jellemezhető ún. második koordinációs szféra, mely a van der Waals erők révén lazán kötődő oldószermolekulákból és egyéb oldatkomponensekből áll.

A kémiában ezen a területen igen fontos az ún. **koordinációs szám, amely a központi atom körül maximálisan elhelyezhető egyfunkciós ligandumok számát jelenti.** Ez nagymértékben függ a központi atom vagy ion atom-, ill. ionsugarától, annak töltésállapotától azonban független. A koordinációs számok között a négyes és a hatos igen gyakori, a kettes, ötös és nyolcas koordinációs számok viszont ritkán fordulnak elő. Néhány fémion jellemző koordinációs száma a 19. táblázatban található.

19. táblázat. Fémionok jellemző koordinációs száma

Fémion	Koordinációs szám	Példák
Ag^+	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Ca^{2+}	6	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Co^{2+}	4, 5, 6	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Cu^{2+}	4, 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Fe^{2+}	6	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
Pt^{2+}	4	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
Zn^{2+}	4	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$
Co^{3+}	6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Fe^{3+}	6	$[\text{FeF}_6]^{3-}$
W^{4+}	8	$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$

10.2. A komplexek elnevezése

A komplexion képletét szögletes zárójelbe tesszük; ha a komplexion pozitív töltésű, a komplexvegyület képletében az első, ha negatív töltésű, az utolsó helyen áll ([Ag(NH₃)₂]Cl és K₃[Fe(CN)₆]). A komplexion vagy semleges komplexmolekula [Fe(CO)₅] képletében a központi fémion vegyjele áll az első helyen, melyet a ligandumok követnek a, b, c... sorrendben.

Az anionligandumok neve o-ra végződik (OH⁻: hidroxó; Cl⁻: kloró; CN⁻: ciano). A semleges- és kationligandumok neve változatlan marad, kivétel ezek közül az akva (H₂O), az ammin (NH₃), a karbonil (CO) és a nitrozil (NO) komplexek.

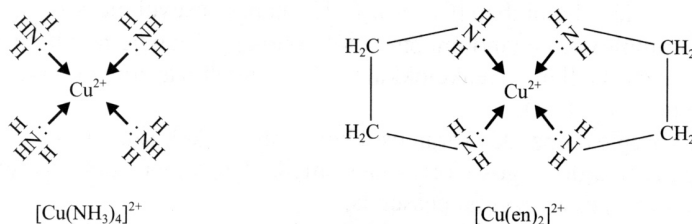
A komplexion vagy csoport nevében a sztöchiometriai arányokat a görög tőszámnevekkel jelöljük (mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-); görög sorszámneveket (bisz-, cisz-) használunk akkor, ha a ligandum elnevezésében már van számnév. A központi fémion töltését a név után zárójelbe tett római számmal adjuk meg. Negatív töltésű komplexionok esetében a fémion névhez „-át” végződés járul. A fenti elnevezéseket az alábbi példák szemléltetik:

Elnevezés	Képlet
kálium-[hexaciano-ferrát(III)]	K ₃ [Fe(CN) ₆]
[hexaammin-kobalt(III)]-klorid	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
[tetraammin-dikloro-platina(IV)]-klorid	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂
vas(0)-pentakarbonil	[Fe(CO) ₅]
[tris(etilén-diamin)kobalt(III)]-klorid	[Co(en) ₃]Cl ₃
[diciano-argentát(I)]-ion	[Ag(CN) ₂] ⁻

10.3. Kelátok

A **kelátok** olyan komplexek, melyekben **a központi atom gyűrűt képez a ligandummal**. Magától értetődő, hogy ez csak a legalább kétfunkciós csoporttal rendelkező ligandum révén lehetséges. Többfogú vagy legalább két molekula kétfogú ligandum részvételével a központi atom egyidejűleg több gyűrűben is szerepelhet.

A kelátok stabilitása általában nagyobb, mint a velük összehasonlítható nem gyűrűs komplexeké (keláteffektus). Legnagyobb az öt- és hattagú kelátgyűrűk stabilitása. A kelát elnevezés egyébként a görög kela (rákolló) szóból ered, utalva ezzel a szóban forgó komplex molekulaszervezetére. Az előzőekre példa, hogy a [Cu(NH₃)₄]²⁺-ban a négy ammóniamolekulát két etilén-diamin molekula is helyettesítheti, amikor is a két etilén-diamin öttagú gyűrűket alkotva kapcsolódik a réz(II)ionokhoz, a koordinációs szám pedig változatlanul négy marad. Ez utóbbi komplex rövidített képlete [Cu(en)₂]²⁺, ahol az „en” az etilén-diamin ligandumra utal (36. ábra).



36. ábra. Az ammóniamolekulák etilén-diaminnal történő helyettesítése

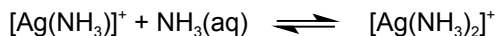
A hemoglobin molekulában található hem négyfogú ligandum, míg az etilén-diamin-tetraacetát-ion (EDTA) hatfogú ligandum. A $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$ komplex-ionban pl. az EDTA négy oxigén- és két nitrogénatomon keresztül kapcsolódik a vas(II)ionhoz. A hatfogú ligandum szinte beburkolja a központi fémiont.

10.4. A komplexek képződése és stabilitása

A fémionok tulajdonságai alapvetően megváltoznak, amikor komplexeket alkítanak ki, mert:

- a komplexképződés során a legtöbb esetben színváltozás lép fel {a Cu^{2+} világoskék színű, hidratált ionjának vizes oldatához ammóniát adva sötétkék $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ komplexion képződik},
- a komplexképződés legtöbbször oldhatóság-növekedéssel jár {a $\text{Co}(\text{OH})_3$ csapadék etilén-diaminban $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{OH})_3$ képződéssel oldódik},
- a komplexben ligandumként kötött ionok nem mutathatók ki a szabad ionokra jellemző reakciókkal,
- a komplexképződés során csökken a részecskék száma, így változik a forráspont, a fagyáspont, az ozmózisnyomás (a kolligatív tulajdonságok) és az elektromos vezetőképesség is.

A komplexképződés mindig több lépésben, lépcsőzetesen játszódik le:



A bruttóegyenlet jelen esetben:



A [diammin-ezüst(I)]-ion képződésére jellemző egyensúlyi állandó a komplex stabilitási állandójának (K) felel meg:

$$K' = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7.$$

A komplexek stabilitását azok disszociációs állandójának reciprokával, a stabilitási állandóval ($K' = 1/K_d$) vagy ennek logaritmusával (pK) jellemezzük. Az összes többi lépésre felírható egy-egy stabilitási állandó ($K_1, K_2, K_3 \dots K_i$). Ezek szorzata felel meg a bruttó folyamat stabilitási állandójának (K):

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \cdot K_i$$

Néhány komplex stabilitási állandóját a 20. táblázat tartalmazza. A táblázatban „en”-nel az etilén-diamin ligandumot jelöltük.

20. táblázat. A komplex ionok stabilitási állandói 25 °C-on

Komplex ion	Stabilitási állandó (K)
1 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,7 \cdot 10^7$
2 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{22}$
3 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2,0 \cdot 10^{38}$
4 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^7$
5 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	$3,8 \cdot 10^{10}$
6 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,8 \cdot 10^{12}$
7 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
8 $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$	$7,2 \cdot 10^{18}$
9 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{35}$
10 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$9,1 \cdot 10^{41}$
11 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,9 \cdot 10^9$
12 $[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$	$3,8 \cdot 10^{16}$
13 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	$3,8 \cdot 10^{10}$
14 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$6,5 \cdot 10^{13}$

A stabilitási állandó nagyobb értéke stabilabb komplexre utal. A különböző fémionok ugyanazzal a ligandummal is eltérő stabilitású komplexeket képezhetnek még azonos koordinációs szám mellett is. Ugyanazzal a ligandummal stabilabb komplex jön létre a fémion oxidációs számának (ld. 14.1.2. fejezet) növekedésével. Mint már említettük, a komplex stabilitását a kelátképződés

fokozza. A ligandum-kicserélődési reakciók lehetősége a stabilitási állandók alapján megjósolható:

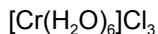


10.5. A komplexek geometriai felépítése és izomériája

Az adott koordinációs számhoz a fémion elektronszerkezete által meghatározott geometriai felépítés tartozik. Kettes koordinációs szám esetén a komplex térszerkezete általában lineáris, a négyes koordinációs számú komplexeknél tetraéderes vagy síkban négyzetes, hatos koordinációs számnál oktaéderes, ritkán trigonális prizmás az elrendeződés. Az ötös koordinációs szám viszonylag ritka.

Biológiaiilag fontos fémkomplexekben a fehérjemolekulák oldalláncai miatt ezek a szimmetriák torzulnak, mivel sztérikus okok miatt nem tud a geometriailag szabályos elrendeződés kialakulni, valamint azért, mert a ligandumként szereplő kötőhelyek is eltérő erősséggel kapcsolódnak a fémionhoz. A komplexeknek két alapvető izomériája van: **a szerkezeti izomerek a kapcsolódó atomok sorrendjében, a sztereoizomerek pedig a kapcsolódó atomok térbeli elrendezésében különböznek.** A szerkezeti izoméria legegyszerűbb típusa az ionizációs izoméria, melynek során az azonos tapasztalati képletű komplex vizes oldatában különböző ionok képződnek. Példa erre a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ komplexek képződése, melyek közül az első vizes oldatából a kloridion kimutatható (ezüstionnal csapadékot ad), de a szulfátion nem ad csapadékot a báriumionnal. A második komplex esetében a kloridion nem mutatható ki, de a szulfátion csapadékot ad a báriumionnal.

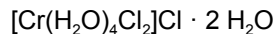
A hidratizoméria is szerkezeti izoméria, melynek során a vízmolekula koordinációs helyzete megváltozik. A különböző króm(III)ion komplexek színe jellegzetes módon változik meg a hidratizoméria miatt.



ibolya



világoszöld



sötétzöld

Az ibolyaszínű komplexekben a vízmolekulák a Cr első koordinációs szférájában ligandumként helyezkednek el, a másik két komplexben egy vagy két vízmolekula már hidratként, kristályvízként található a második koordinációs szférában. Az ilyen típusú izoméria a vezetőképesség-méréssel is megkülönböztethető.

A sztereoizoméria alapvető formája a **cisz-transz izoméria**, mely a négyes koordinációs számú komplexek diszubsztitúciós származékainál fordul elő. A **hatos koordinációs komplexek egyes típusaira az optikai izoméria a jellemző**, mely az aszimmetrikus szerkezettel függ össze, holott ezek a **vegyületek nem tartalmazzak aszimmetriás szénatomot**. A két izomer egymásnak fedésbe nem hozható tükörképi párjai. Jellemző e szerkezetre a $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ komplex két enantiomere.

10.6. A komplexek kötéselmélete

Az első koordinációs szférában található kötések nem tekinthetők tisztán ionos vagy kovalens jellegűnek. A vegyértékkötés-elmélet a komplexkötés kovalens jellegét, a kristályelmélet viszont ionos jellegét emeli ki. A kötés átmeneti jellegét a molekulaorbitál-elmélet magyarázza. A vegyértékkötés-elmélet a fémion-ligandum kötését koordinatív kovalens (datív) kötésnek tekinti, melynek során a donatoratomok, a ligandumok elektronpárjai a központi fématom vagy ion (akceptor) üres, külső pályáira lépnek. A kémiai kötés a közössé váló elektronpár hozza létre, melynek során a ligandumok elektronpárjai azonos energiaszintű hibridpályákat alkotnak. Ezen hibridpályák száma megegyezik a komplex egyfogó ligandumjainak számával. A kobalt(III)ion pl. hat 3d elektront tartalmaz, melyből két elektron párosított, míg négy elektron párosítatlan, amelyek az ion paramágneses tulajdonságát okozzák. A [hexafluoro-kobaltát(III)]ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ paramágneses marad, mert a fluorid elektronjai nem lépnek kölcsönhatásba a Co(III) párosítatlan elektronjaival. A ligandumok a Co(III)ion külső üres pályáival (4s, 4p, 4d) sp^3d^2 hibridállapotnak megfelelő, hat egyenértékű kötés hoznak létre.

A hexaammin-kobalt(III)ion $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\}$ párosítatlan elektront már nem tartalmaz, ezért diamágneses. Ez a komplex stabilabb, mint az előbbi, mert az ammónia megkötése során felszabaduló energia a kobalt(III)ion párosítatlan 3d elektronjait párokba rendezi. A két megürült 3d pályát a ligandum elektronpárjai foglalják el, koordinációba vonva a 4s és 4p orbitálokat is, kialakítva a d^2sp^3 hibridállapotú diamágneses komplexet. Az eltérő hibridállapotú Co(III) komplexekben a hat ligandum oktaéderesen helyezkedik el a fémion körül.

Az átmenetifémek ionjai változatos szerkezetű komplexeket alkotnak. A 21. táblázat néhány jellemző geometriai felépítésű komplex hibridizációját és a párosítatlan elektronok számát tünteti fel. A hat ligandumot tartalmazó komplex ionok oktaéderes geometriája d^2sp^3 vagy sp^3d^2 hibridizációval valósul meg. A síkban négyzetes elrendeződés dsp^2 , míg a tetraéderes sp^3 hibridizációjú fémiont tartalmaz.

21. táblázat. Az átmenetifémekre jellemző komplex ionok szerkezete a vegyértékkötés-elmélet alapján

Fém-ion	Komplex ion	A fémion d elektronjainak száma	Hibridizáció típusa	Geometria	Párosítatlan elektronok száma
Cr ³⁺	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	3	d ² sp ³	oktaéderes	3
Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	6	d ² sp ³	oktaéderes	0
Fe ³⁺	[Fe(CN) ₆] ³⁻	5	d ² sp ³	oktaéderes	1
Fe ³⁺	[FeF ₆] ³⁻	5	sp ³ d ²	oktaéderes	5
Co ³⁺	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	6	d ² sp ³	oktaéderes	0
Co ³⁺	[CoF ₆] ³⁻	6	sp ³ d ²	oktaéderes	4
Ni ²⁺	[Ni(CN) ₄] ²⁻	8	dsp ²	síkban négyzetes	0
Cu ⁺	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	10	sp	lineáris	0
Cu ⁺	[Cu(CN) ₄] ³⁻	10	sp ³	tetraéderes	0
Cu ²⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	9	dsp ²	síkban négyzetes	1

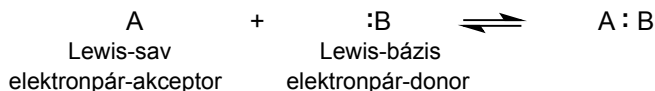
10.6.1. A kristálytérelmélet

A kristálytérelmélet szerint a fémion és a ligandum pontszerű töltéssel rendelkezik, melyeket az elektrosztatikus kölcsönhatás tart össze. Az elmélet az ionkristályok energiaviszonyainak tanulmányozásából fejlődött ki, ezért a kötéseket teljesen ionosnak tekinti. Az elmélet módosításánál már figyelembe veszik a kötések kovalens jellegét is, melynek során született meg a ligandumtér-elmélet.

10.7. Fémion-ligandum kölcsönhatások

A sejtekben több ezerféle komplexképzésre alkalmas ligandum és számos komplexképzésre hajlamos fémion együttesen van jelen, de csak bizonyos komplexek alakulhatnak ki. Azt, hogy a kölcsönhatások milyen valószínűséggel jönnek létre, a Lewis-féle sav-bázis elmélet továbbfejlesztésével, Pearson ún. „lágy és kemény” sav-bázis elmélete írja le.

A Pearson-elmélet a Lewis-féle sav-bázis reakcióból indul ki, miszerint:



Az A : B molekulában létrejövő kötés ionos, poláros vagy apoláros is lehet, ami megszabja egyúttal a stabilitást is. Pearson elmélete alapján megjósolhatjuk a fémionból és a ligandumból kialakuló komplex stabilitását.

A lágy bázis kis elektronegativitású nukleofil atom, ill. molekula, amelyben a nukleofil atomok többszörös kötéssel kapcsolódnak egymáshoz (:C=O: , $\text{[:C}\equiv\text{N:}]^-$), ezért polarizálhatóságuk nagy. A kemény bázis nagy elektronegativitású nukleofil atom. A 22. táblázat a bázisok „kemény” és „lágy” tulajdonságát és néhány képviselőjét mutatja be. Az összeállításból látható, hogy a periódusos rendszer egy oszlopán belül a lágyság nő az anion méretével, így a fluorid a legkeményebb, a jodid pedig a leglágyabb haloidion.

22. táblázat. A kemény-lágy bázisok tulajdonságai és jellegzetes képviselőik

Kemény		Lágy
nagy	elektronegativitás	kicsi
kicsi	polarizálhatóság	nagy
nagy	negatív töltés	kicsi
kicsi	méret	nagy
ionos	kötés	kovalens
H_2O , OH^-		SH^- , I^-
F^-		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
O_3^{2-} , O^{2-}		CN^- , CO
PO_4^{3-}		H^-
Cl^- , SO_4^{2-}		SO_3^{2-}
NH_3	← átmeneti →	Br^-
kevésbé kemény		kevésbé lágy

23. táblázat. A kemény-lágy savak tulajdonságai és jellegzetes képviselőik

Kemény		Lágy
kicsi	elektronegativitás	nagy
kicsi	polarizálhatóság	nagy
nagy	negatív töltés	kicsi
kicsi	méret	nagy
ionos	kötés	kovalens
H^+ , Na^+ , K^+		I_2 , Br_2
Mg^{2+} , Ca^{2+}		I^- , Br^-
Al^{3+}		Pt^{2+} , Hg^{2+} ,
Cr^{3+} , Fe^{3+} ,		Cu^+ , Ag^+
Cu^{2+} ,		Sb^{3+} , Bi^{3+} ,
Fe^{2+} , Co^{2+} ,	← átmeneti →	Zn^{2+} , Pb^{2+} ,
kevésbé kemény		kevésbé lágy

A 23. táblázat a „kemény” és a „lágý” savak jellemző tulajdonságait és néhány képviselőjét tartalmazza.

A legkeményebb savak a hidrogénion és az alkálifém-kationok, míg a halogénmolekulák tartoznak a leglágýabb savakhoz.

Az $A : B$ molekula stabilitására alkalmazva Pearson elméletét az alapvető szabály az, hogy a kemény savak a kemény bázisokkal, míg a lágý savak a lágý bázisokkal képeznek stabilis molekulákat, ill. nagyobb stabilitású komplexeket. **Pearson elméletét alkalmazhatjuk a biológiai rendszerekben kialakuló komplexekre is.** A komplex stabilitását a központi fémion és a kapcsolódó ligandumok atomja között kialakuló kötés erőssége határozza meg. A 24. táblázat néhány fémion biológiai rendszerekben betöltött szerepéről ad felvilágosítást.

24. táblázat. A fémionok lehetséges szerepe az élő szervezetben

Fémion	Biológiai funkció	A kapcsolódó ligandum atomja	A komplex stabilitása
Na^+, K^+	töltésszállítás ingerületátvitel	O	kicsi
$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+},$	ingerületátvitel, foszfátátvitel, hidrolízis	O	közepes
$\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+},$	savkatalízis	N, S	nagy
$\text{Fe}^{2+/3+}, \text{Cu}^{+/2+}$	redoxikatalízis	N, S	nagy

A redoxireakciókat katalizáló fémionok ($\text{Fe}^{2+/3+}$) esetében a lágý ligandum stabilizálná a fémion alacsonyabb oxidációs állapotát. Ez azt eredményezné, hogy a fémion további redoxifolyamatban már nem vehet részt. A lágý bázisok, mint amilyen **a cianidion, ill. a szén-monoxid**, biológiai folyamatokban észlelt mérgező hatását az okozza, hogy **erősen kötődnek a komplexekben** (citokromban) **lévő vasionhoz**.

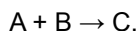
A lágý ligandum stabilizációs hatásával tudjuk értelmezni a hemoglobin reverzibilis oxigénfelvételét is, miközben az Fe^{2+} oxidációs állapota nem változik. Ez azzal magyarázható, hogy a hemoglobin hem részében található protoporfirin lágý szerves ligandumokkal, elektronpár-donor csoportokkal kapcsolódik a centrális Fe^{2+} -hoz, és ez a környezet biztosítja a vas alacsony oxidációs állapotát.

11. fejezet

Kémiai egyensúlyok

11.1. A kémiai egyensúlyokról általában

Zárt rendszerben, ahol a molekulák nem hagyhatják el a rendszert, a kémiai reakció előrehaladtával a reagáló anyagok koncentrációi csökkennek, a termékek koncentrációi pedig nőnek. Ha egy kémiai reakció A és B molekulák egyesülése C-vé, ennek jelölése reakcióegyenletben:



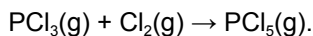
Ha a reakció teljes mértékben lejátszódik, akkor a reakcióközeg kizárólag sztöchiometriai mennyiségű végterméket, C-t tartalmaz. A fenti reakcióban egyensúly is kialakulhat, amikor az egyensúlyi elegyben A, B és C molekula is megtalálható (37. ábra). **Az egyensúlyban a koncentrációk állandók, a kémiai folyamatok látszólag leálltak.** Az egyensúlyi állapot sokféleképpen jöhet létre. Ha az átalakulatlan, reagáló anyagok koncentrációi nagyobbak, mint a termékéké, akkor a kémiai reakció a reaktánsok irányába van eltolva (legkisebb kényszer elve, ld. később):



A termékek irányába eltolt egyensúlyi állapotot az alábbi reakció szemlélteti:



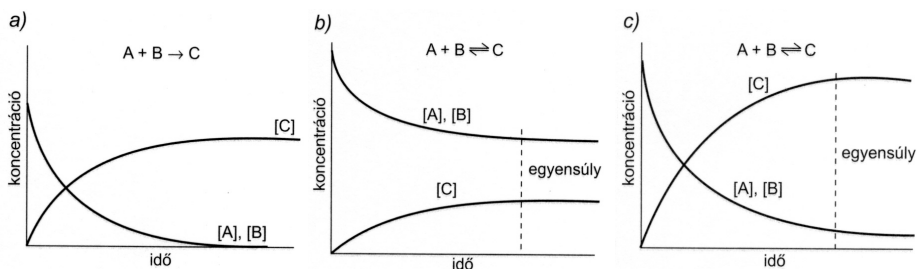
A kémiai egyensúlyban az előrehaladó és a visszahaladó reakciók azonos sebességgel játszódnak le, így tehát dinamikus egyensúlyi állapotról beszélhetünk. Az egyensúly kialakulása a reakciók sebességével is érzékeltethető (38. ábra). Pl. a foszfor-triklorid (PCl_3) és a klórgáz (Cl_2) keveréke 500 K körüli hőmérsékleten foszfor-pentakloriddá (PCl_5) egyesül az előrehaladó reakcióban:



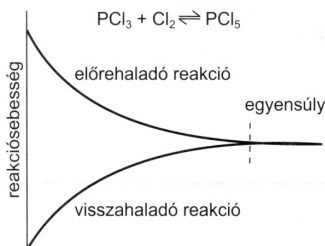
Ugyanezen a hőmérsékleten a PCl_5 bomlása is lejátszódik a visszahaladó reakcióban:



A három gáz koncentrációja állandóan változik a keverékben. A kezdeti időpillanatban az előrehaladó reakció sebessége maximális, majd ez folyamatosan csökken. A visszahaladó reakció sebessége a kezdeti időpillanatban nulla, mivel még termék nincs jelen, majd a termék koncentrációja növekedésének következtében fokozatosan nő. A gázelegyben mindaddig változik az anyagok koncentrációja, ill. az előrehaladó és visszahaladó reakciók sebessége, amíg az egyensúly ki nem alakul. A dinamikus egyensúlyi állapotban az előre- és visszahaladó reakciók sebessége azonos, ezért az egyensúlyi koncentrációk is állandóak. Időegység alatt azonos számú kiindulási anyag vagy termékmolekula keletkezik, ill. bomlik el.



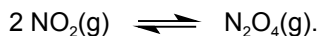
37. ábra. A kémiai egyensúly kialakulása egyirányú, teljes mértékben lejátszódó (a) és kémiai egyensúlyra vezető megfordítható (b és c) reakciókban. $[A]$, $[B]$ és $[C]$ = a reaktánsok és a termékek koncentrációja



38. ábra. Az előrehaladó és a visszahaladó reakciók sebességének változása egyensúlyra vezető folyamatban

11.2. Az egyensúlyi állandó

A kémiai egyensúly két ellenkező irányú folyamat dinamikus egyensúlya. Pl. a nitrogén-dioxid (NO_2) átalakulása dinitrogén-tetraoxiddá (N_2O_4) az alábbi reakcióegyenlettel jellemezhető egyensúlyra vezet:



Különböző kezdeti koncentrációjú nitrogén-dioxid gázt használva meghatározható az NO_2 és N_2O_4 egyensúlyi koncentrációja. A kémiai egyensúly jellemzésére az abszolút egyensúlyi koncentrációk helyett, amelyek függenek a kiindulási koncentrációtól, **a koncentrációk arányát célszerű használni**. A többfajta lehetőség közül akkor kapunk állandó koncentrációarányt, ha a $[\text{N}_2\text{O}_4]/[\text{NO}_2]^2$ hányadost számoljuk. Ez **a hányados kifejezi a kémiai egyensúly sztöchiometriáját** is, mivel 1 mól N_2O_4 képződéséhez 2 mól NO_2 szükséges. **A tört értéke független a kiindulási anyagok koncentrációjától, csak a hőmérséklettől függ**, ezért egyensúlyi állandónak (K) nevezzük. Ha az egyensúlyban lévő rendszer bármely komponensének koncentrációja megváltozik, a többi komponens koncentrációjának is változnia kell, hogy K értéke változatlan maradjon. Általánosabban megfogalmazva az



reakcióra vonatkozóan az egyensúlyi állandó definíciószerűen:

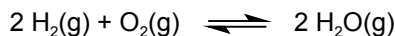
$$K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b},$$

ahol $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$, $[\text{D}]$ a megfelelő anyagok egyensúlyi koncentrációja, míg az a , b , c , d a sztöchiometrikus együtthatók. Az **egyensúlyi állandó** tehát **a keletkezett anyagok megfelelő hatványon szereplő koncentrációjának szorzata, osztva a kiindulási anyagok megfelelő hatványon szereplő koncentrációjának szorzatával**. A koncentrációk kitevői a reagáló anyagok megfelelő együtthatói a reakcióegyenletben. K értéke adott hőmérsékleten kísérletileg meghatározható, ill. megfelelő termodinamikai adatok ismeretében kiszámítható ($\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$). Az egyensúlyi állandó (K) értéke adott hőmérsékleten a vizsgált kémiai rendszerre jellemző termodinamikai (fizikai-kémiai) adat.

Az egyensúlyi állandó fenti definíciója valójában csak a kifejezetten kis koncentrációk esetén érvényes. Ellenkező esetben a koncentrációk helyett az ún. **aktivitásokkal kell számolni**. Ez tulajdonképpen az atomok, molekulák és ionok effektív koncentrációja. A tiszta folyékony és tiszta szilárd anyagok egységnyi

aktivitásúak. Oldatokban az aktivitást megkapjuk, ha a koncentrációt megszorozzuk az aktivitási koefficienssel. **Az aktivitási koefficiens értéke híg oldatokban általában 1**, ezért az aktivitás helyett a koncentrációkat is használhatjuk.

Az egyensúlyi állandót számíthatjuk gázfázisban végbemenő reakciókra is, ahol a koncentrációk helyett inkább a parciális nyomással szoktak számolni:



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}.$$

Vizes oldatokban lejátszódó egyensúlyi folyamatra jó példa az ecetsav diszociációja:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Egy rosszul oldódó só esetében az egyensúlyra vezető folyamat az alábbi:



$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{S}]}.$$

Csapadékegyensúlyról lévén szó, adott hőmérsékleten $[\text{Ag}_2\text{S}]$ értéke állandó. Az egyenlet átrendezése után a $K \cdot [\text{Ag}_2\text{S}]$ -t L -nek jelölve:

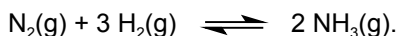
$$L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}],$$

ahol L állandó, és **a csapadék oldhatósági szorzatát jelenti**.

Az egyensúlyi állandók értékei különböző reakciókra igen eltérők lehetnek, és általában egység nélküli számként adjuk meg azokat. A K számértéke utal az egyensúlyi állapotra is; a $K > 1$ esetén az egyensúly a termékképződés, $K < 1$ esetén pedig a kiindulási anyagok irányába tolódik el. A kémiai egyensúly mind a kiindulási irányból, mind a végtermékek felől elérhető, pl. a szilárd AgCl oldása a vízben Ag^+ -t és Cl^- -t eredményez, míg az Ag^+ és Cl^- -ok reakciójából AgCl csapadék keletkezik.

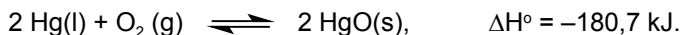
11.2.1. A Le Chatelier-elv

Az egyensúlyban lévő kémiai rendszeren mindaddig nem észlelünk változást, amíg a külső körülmények változatlanok. **A külső körülmények megváltoztatásával új egyensúlyi állapot alakul ki.** Ha egy egyensúlyban lévő rendszert külső hatás ér, akkor a rendszer az egyensúly megváltoztatásával igyekszik a külső hatást csökkenteni. A koncentrációváltozások, a nyomás- és hőmérséklet-változások az előre- és visszahaladó reakciók sebességét módosítják. Az ammóniaszintézis példáján a koncentráció és a nyomás megváltoztatásának hatására bekövetkező folyamatok az alábbiak:



Az egyensúly az ammóniaszintézis irányába tolódik el, ha valamelyik kiindulási anyag koncentrációját megnöveljük. A rendszerhez történő N_2 -hozzáadással fokozódik a szintézis, a hozzáadott nitrogén egy része ammóniává alakul, aminek következtében a külső hatás csökken. Ammónia hozzáadásával a kiindulási anyagok koncentrációja nő, az egyensúly balra tolódik el. **A nyomás növelésével az egyensúly a kevesebb gáz keletkezése, azaz a molekulák számának csökkenése irányába tolódik el.** Az ammóniaszintézis példáján bemutattva a nyomás növelése az ammóniaképződés irányába tolja el az egyensúlyt, mivel 4 mól nitrogén és hidrogén reakciójában csak 2 mól ammónia keletkezik, ezért adott térfogatban kisebb lesz a nyomás, ami csökkenti a külső nyomás hatását.

A nyomás megváltoztatása elsősorban a gázfázisú rendszerek egyensúlyát módosítja, és csak csekély befolyást gyakorol a folyékony vagy szilárd anyagokból álló rendszerekre. A hőmérséklet hatása gyakorlatilag minden esetben azért jelentős, mert a kémiai egyensúly előre- és visszahaladó reakciója exoterm (hőtermelő) vagy endoterm (hőelnyelő) folyamatokból áll. Ha a reakció a termék képződése irányába exoterm, a kiindulási anyagok irányában endotermnek kell lennie. Ebben az esetben a Le Chatelier-elv értelmében az egyensúlyi rendszer a hőmérséklet növelését úgy ellensúlyozza, hogy endoterm (hőelnyelő) folyamat játszódik le. Ilyen pl. a higany és az oxigén reakciója:



A higany-oxid képződése exoterm folyamat, melyet a ΔH° negatív előjele mutat; ezért a hőmérséklet növelése az endoterm reakció, vagyis a higany-oxid koncentrációjának csökkenése irányába tolja el az egyensúlyt. Összefoglalva tehát **a kémiai egyensúly változását a külső hatásokra** (Le Chatelier-elv), az alábbiakat lehet elmondani:

- Ha a reaktáns-koncentráció nő vagy a termékkoncentráció csökken, akkor az egyensúly eltolódik a termékképződés irányába; ha a reaktáns-koncentráció

csökken vagy a termékkoncentráció nő, az egyensúly eltolódik a reaktáns-képződés irányába.

- Ha a nyomás növekszik, az egyensúly eltolódik a molekulák számának csökkenése irányába; ha a nyomás csökken, az egyensúly eltolódik a molekulák számának növekedése irányába.
- Hőmérséklet növelésével exoterm reakciónál az egyensúly eltolódik a reaktánsképződés irányába, endoterm reakciónál pedig a termékképződés irányába; a hőmérséklet csökkenésével exoterm reakció esetén az egyensúly a termékképződés irányába, endoterm reakció esetén pedig a kiindulási anyagok irányába tolódik el.

11.3. Egyensúlyok elektrolitoldatokban

11.3.1. A víz disszociációs egyensúlya, a víz ionszorzata, a pH és a pOH

A tapasztalat szerint még a kémiailag legtisztább **víz** is **vezeti valamennyire az elektromos áramot**. Ennek az az oka, hogy a víz



autoprotolízis (vagy a megszokottabb Arrhenius-féle terminológiát használva disszociáció) révén ionokat is tartalmaz. A **folyamat egyensúlyi állandója**:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}.$$

A víz disszociációjának mértéke nagyon csekély, ezért a disszociálatlan vízmolekulák koncentrációja az öndisszociáció folyamán számottevően nem változik, összevonható az egyensúlyi állandóval:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

A $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_v$ -t nevezzük a **víz ionszorzatának**:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Ez az összefüggés minden híg vizes oldatra az oldott anyag anyagi minőségétől függetlenül igaz. K_v értéke csak a hőmérséklettől függ; 25 °C-on $1,00 \cdot 10^{-14}$.

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (25 \text{ °C-on}).$$

Mivel a víz öndisszociációja azonos koncentrációjú H_3O^+ - és OH^- -ionokat eredményez, ezért a két ion koncentrációja szobahőmérsékletű, kémiaailag tiszta vízben, valamint a sav-, illetve bázisfunkcióra képtelen anyagok (NaCl , K_2SO_4 stb.) vizes oldataiban egyenlő:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Az olyan vizes oldatokat, amelyekben az oxónium- és a hidroxidionok koncentrációja is $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, semleges vagy neutrális oldatoknak nevezzük. Savas oldatokban az oxóniumion-koncentráció nagyobb, mint $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, míg lúgos (bázikus) oldatokban kisebb ennél. A víz ionszorzatát alkalmazhatjuk savak vagy bázisok vizes oldataira is. Sav bevitele megnöveli az oxóniumion-koncentrációt, ezért az egyensúly a H_2O képződése irányába tolódik el, csökkentve ezzel a hidroxidionok koncentrációját. Lúg bevitelével a hidroxidionok koncentrációja növekszik, míg a hidroxóniumionok koncentrációja csökken a disszociációs egyensúlyi állandó változatlanul maradása mellett.

A vízben lévő hidroxid- és oxóniumionok koncentrációjával kapcsolatban fennáll az a kényelmetlenség, hogy túl kis számokkal (a 10 negatív kitevőjű hatványaiival) vagyunk kénytelenek számolni. Az ezekkel kapcsolatos függvények ábrázolása is némi nehézséget okozhat, mivel a szóban forgó ionok koncentrációtartománya több nagyságrendet ölel fel. Ezek figyelembevételével tisztán praktikus megfontolás alapján került bevezetésre a pH- és a pOH-fogalom, melyek definíciója híg oldatok esetén:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log \left[\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right], \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \log \left[\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right].$$

Tehát **a pH a hidroxóniumion-koncentráció negatív logaritmusa, a pOH pedig a hidroxidion-koncentráció negatív logaritmusa.** Fentiek szerint semleges kémhatású vizes közeg esetén:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7,$$

savas és lúgos oldatok esetén pedig:

$$\text{pH} < 7 \text{ ill. } \text{pH} > 7.$$

A pH és pOH mellett bevezethetjük a $\text{pK}_v = -\lg K_v$ összefüggést is, melynek segítségével a víz ionszorzata ($K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$; 25 °C-on) helyett a következőt is felírhatjuk:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_v$$

25 °C-on $\text{p}K_v = 14$.

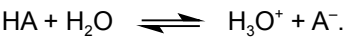
A **pH jelentése hidrogénkitevő**, ami a hatványkitevőre utal, ennek megfelelően **a hidroxóniumion-koncentráció tízszeres változása 1 pH-egységnek felel meg**. Különböző oldatok pH- és pOH-értékeit a 25. táblázat tartalmazza.

25. táblázat. Savas, semleges és lúgos vizes oldatok pH- és pOH-értékei 25 °C-on

$[\text{H}^+]$ mol/dm ³	pH		pOH	$[\text{OH}^-]$ mol/dm ³
10^1	-1	↑ savas	15	10^{-15}
10^0	0		14	10^{-14}
10^{-1}	1		13	10^{-13}
10^{-2}	2		12	10^{-12}
10^{-3}	3		11	10^{-11}
10^{-4}	4		10	10^{-10}
10^{-5}	5		9	10^{-9}
10^{-6}	6	↓ semleges	8	10^{-8}
10^{-7}	7		7	10^{-7}
10^{-8}	8		6	10^{-6}
10^{-9}	9	↑ lúgos	5	10^{-5}
10^{-10}	10		4	10^{-4}
10^{-11}	11		3	10^{-3}
10^{-12}	12		2	10^{-2}
10^{-13}	13		1	10^{-1}
10^{-14}	14		0	10^0
10^{-15}	15		-1	10^1

11.4. Gyenge savak disszociációs egyensúlya

Egy HA általános képletű sav vizes oldatban lejátszódó protolitikus reakciója a következő:



A sav disszociációjának egyensúlyi állandója az alábbi:

$$K'_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]},$$

mely kifejezés egyszerűsíthető, mivel a víz koncentrációja gyakorlatilag állandó, ami így összevonható a K'_s állandóval:

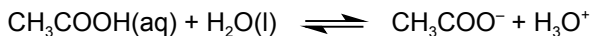
$$K_s = K'_s \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}.$$

A K_s a sav disszociációs egyensúlyi állandója. A sav annál erősebb, minél nagyobb a K_s értéke. Erős savak gyakorlatilag teljes mértékben disszociálnak, ezért az erős savak (HCl, HNO₃, H₂SO₄ első disszociációs lépése) K_s értékei a táblázatokban nem találhatók.

A közép- és gyenge savak K_s , ill. pK_s értékeit csökkenő savi erősség sorrendjében a 26. táblázat tartalmazza. A táblázatban található néhány többértékű sav protolitikus reakciója is. Látható például, hogy a foszforsav közép- és gyenge savnak tekinthető az első proton disszociációja alapján, míg nagyon gyengének a harmadik proton disszociációja szerint. Gyenge savakban a disszociáció csak kismértékű (disz-

szociáció% = $\frac{[H_3O^+]}{[HA]} \cdot 100$), értékét az egyensúlyi hidroxóniumion-koncentráció-

ból és az összes savkoncentrációból számíthatjuk. A disszociáció foka változik a sav koncentrációjával; gyenge savak esetében hígítással a disszociáció foka növelhető. A növekvő disszociáció összhangban van a Le Chatelier-elvvel: a növekvő hígítás, víz hozzáadása, az egyensúlyt jobbra tolja el:



Gyenge savaknál az oldat pH-értéke nem számítható az erős savaknál alkalmazott módon. A számításhoz a koncentráción kívül a disszociációs egyensúlyi állandó (K_s) értékét is fel kell használni.

A pH-hoz hasonlóan esetenként megkönnyíti a számolást, ha a disszociációs egyensúlyi állandó helyett annak negatív logaritmusával, a pK_s -sel dolgozunk. A savkitevő vagy savexponens definíciója:

$$pK_s = -\lg K_s.$$

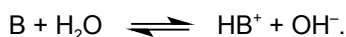
26. táblázat. Savak disszociációs egyensúlya; K_s és pK_s értékei 25 °C-on

Sav	Disszociációs egyensúly			K_s	pK_s
Foszforsav (1.)	H ₃ PO ₄	\rightleftharpoons	H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
Hidrogén-fluorid	HF	\rightleftharpoons	H ⁺ + F ⁻	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Ecetsav	CH ₃ COOH	\rightleftharpoons	H ⁺ + CH ₃ COO ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Szénsav (1.)	H ₂ CO ₃	\rightleftharpoons	H ⁺ + HCO ₃ ⁻	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35

Sav	Disszociációs egyensúly			K_s	pK_s
Foszforsav (2.)	$H_2PO_4^-$	\rightleftharpoons	$H^+ + HPO_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Ammóniumion	NH_4^+	\rightleftharpoons	$H^+ + NH_3$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	9,20
Hidrogén-cianid	HCN	\rightleftharpoons	$H^+ + CN^-$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Szénsav (2.)	HCO_3^-	\rightleftharpoons	$H^+ + CO_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Foszforsav (3.)	HPO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$H^+ + PO_4^{3-}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,32

11.5. Gyenge bázisok disszociációs egyensúlya

Egy B gyenge bázis vizes oldatában az alábbi egyensúly áll fenn:



A bázis disszociációjának egyensúlyi állandója:

$$K_b' = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot [H_2O]}.$$

A víz koncentrációja gyakorlatilag állandó, ezért összevonható a K_b' egyensúlyi állandóval:

$$K_b = K_b' \cdot [H_2O] = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}.$$

A pK_s -hez hasonlóan definiálhatjuk a pK_b -t, a báziskitevőt vagy bázisexponenst. Ennek definíciója:

$$pK_b = -\lg K_b.$$

A közepes erősségű és igen gyenge bázisok K_b és pK_b értékeit a csökkenő báziserősség sorrendjében a 27. táblázat tartalmazza.

A 27. táblázat. A bázisok disszociációs egyensúlyi reakciói; K_b ill. pK_b értékei

Bázis	Disszociációs egyensúly			K_b	pK_b
Karbonátion	$CO_3^{2-} + H_2O$	\rightleftharpoons	$HCO_3^- + OH^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,68
Trimetil-amin	$(CH_3)_3N + H_2O$	\rightleftharpoons	$(CH_3)_3N^+H + OH^-$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	4,20
Ammónia	$NH_3 + H_2O$	\rightleftharpoons	$NH_4^+ + OH^-$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Acetátion	$CH_3COO^- + H_2O$	\rightleftharpoons	$CH_3COOH + OH^-$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,26
Fluoridion	$F^- + H_2O$	\rightleftharpoons	$HF + OH^-$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,81

A bázis erőssége annál nagyobb, minél nagyobb a K_b . Gyenge savak anionjai viszonylag erős bázisnak, erősebb savak anionjai pedig viszonylag gyenge bázisnak tekinthetők.

11.6. A K_s és a K_b összefüggése konjugált sav és bázis esetén

A korábban bevezetett jelöléseket alkalmazva:



Ennek megfelelően a K'_s :

$$K'_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Ugyanakkor:



Aminek megfelelően:

$$K'_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Fentiek alapján:

$$K'_s \cdot K'_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K_{d(\text{víz})}.$$

A nevezővel beszorozva:

$$K'_s \cdot K'_b \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{d(\text{víz})} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2,$$

tehát:

$$K_s \cdot K_b = K_v.$$

A hidrogén-fluorid példáján az összefüggés az alábbiak szerint mutatható be:



$$K_s = \frac{[F^-] \cdot [H^+]}{[HF]} = 6,5 \cdot 10^{-4}.$$

A konjugált bázis és a fluoridion disszociációs egyensúlya az alábbi:



$$K_b = \frac{[HF] \cdot [OH^-]}{[F^-]} = 1,5 \cdot 10^{-11}$$

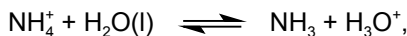
$$K_s \cdot K_b = \frac{[F^-] \cdot [H^+] \cdot [HF] \cdot [OH^-]}{[HF] \cdot [F^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_v$$

11.7. Ionok reakciója vízzel

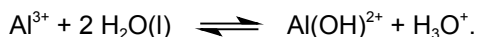
Az ionok vizes oldataikban hidratburokkal vannak körülvéve, ezért az ionokat az alábbiak szerint is írhatjuk:



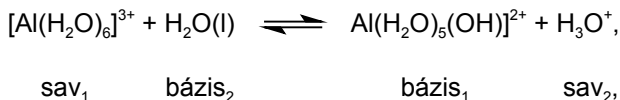
Az ionok esetenként nemcsak hidratálódnak, hanem megváltoztatják a víz disszociációs egyensúlyát is, savas vagy lúgos oldatokat létrehozva. A poláros vízmolekula az erős bázisok kationjait olyan hidratburokkal veszi körül, ami viszonylag lazán kötött. Az erős savakban található anionok is hidratálódnak; mint minden bázis potenciális protonakceptoroknak tekinthetők, de nem képesek protonfelvételre a vízmolekulától. Vannak azonban olyan kationok és anionok is, melyek reagálnak a vízzel. A vízzel reagáló kationok közé tartoznak pl. a nitrogéntartalmú kationok és a nagy polarizációs képességű fémionok, melyek kisméretűek és többszörös pozitív töltésűek. Az ammóniumion és a víz reakciója a protolitikus folyamatokban az alábbi:



melyben H_3O^+ képződik a Brönsted–Lowry-elmélet alapján; az oldat kémhatása ezért savas. Bizonyos fémionok vízzel történő reakciója is savas oldatot eredményezhet:

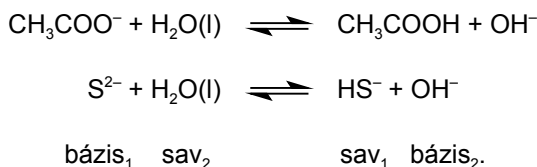


A fémionok protolitikus folyamatának mechanizmusa azonban ennél bonyolultabb. A hidratált fémion reagál a vízzel:



így a hidrátburok egyik kötött vízmolekulájának protonja adódik át valamelyik szabad vízmolekulának.

A gyenge savakban található anionok hidratálódnak is, és a vízzel is reagálnak. A víz protonjaival reagálva gyenge savak jönnek létre, és a felszaporodó hidroxidionok miatt az oldat kémhatása lúgos lesz. A lejátszódó protolitikus reakció az alábbi:



Az ionok vízzel történő reakciójáról és a vizes sóoldatok kémhatásáról a 28. táblázat ad információt:

28. táblázat. Ionok reakciója vízzel és a vizes sóoldatok kémhatása

SÓK	KATIONOK	
	hidratálódnak	hidratálódnak és vízzel reagálnak
	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺	NH ₄ ⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺
ANIONOK	hidratálódnak	semleges kémhatás
	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻	NaCl, CaCl ₂ , KNO ₃
	hidratálódnak és vízzel reagálnak	savas kémhatás
	PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , SO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , NO ₂ ⁻ , F ⁻	NH ₄ Cl, AlCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃
	lúgos kémhatás	változó pH (gyengén savas vagy lúgos)
	Ba(CH ₃ COO) ₂ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ S, KCN	NH ₄ (CH ₃ COO), NH ₄ NO ₂ , NH ₄ CN

11.8. Vizes sóoldatok kémhatása: a hidrolízis

Az előző táblázat alapján a vizes sóoldatok négy típusba sorolhatók:

- **Semleges kémhatású sóoldatok:** az oldódás során sem az anion, sem a kation nem reagál a vízzel, hanem hidratálódik. Ilyenek pl. az alkálifémek kloridjai, klorátjai és nitrátjai.
- **Lúgos kémhatású sóoldatok:** az oldódás során csak az anion reagál a vízzel, ilyenek pl. az alkálifémek, a Ca^{2+} és a Ba^{2+} karbonátjai, foszfátjai és acetátjai.
- **Savas kémhatású sóoldatok:** az oldódás során csak a kation reagál a vízzel; a d mező kationjai és az ammóniumion alkotnak ilyen típusú sókat nitráttal, kloriddal és bromiddal.
- **Változó kémhatású sóoldatok:** a kation és az anion is reagál a vízzel, melynek során a két vízzel reagáló ion reakciójának mértéke határozza meg az oldat pH-ját. Ilyen pl. az ammónium-acetát vizes oldata.

A kationok és anionok reakcióját a vízzel hidrolízisnek hívjuk, ami valójában egy sav-bázis reakció. A Brönsted–Lowry-elmélet szerint az anion (A^-) reakciója a vízzel konjugált sav (HA) és hidroxidion keletkezésével jár:



Az egyensúlyi állandó kifejezése a fenti folyamatra az alábbi:

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}.$$

Nátrium-acetát esetében a vizes oldatban anionhidrolízis játszódik le, melyre alkalmazva a fenti általános összefüggést, az alábbiakat kapjuk:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]},$$

ahol K_b az acetátionra jellemző disszociációállandó.

Táblázatból az ecetsav disszociációállandó-értékét kikeresve, a K_b értéke a víz ionszorzata segítségével kiszámítható:

$$K_b = \frac{K_v}{K_s} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}.$$

Az ammónium-klorid vizes oldatában kationhidrolízis játszódik le, melynek során az ammóniumion reagál a vízzel, konjugált bázist (NH_3) és oxóniumiont hozva létre:



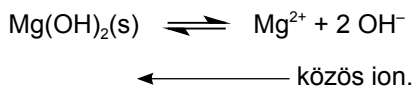
A reakció alapján felírható a disszociációs egyensúlyi állandó:

$$K_s = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_v}{K_b} = \frac{100 \cdot 10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-5}} = 6,3 \cdot 10^{-10}.$$

A kation és anion hidrolízisekor két egyensúly alakul ki, melyek K_s és K_b disszociációs állandókkal jellemezhetők. Ha $K_s > K_b$, akkor az oldat savas, ha $K_s < K_b$, akkor az oldat lúgos kémhatású lesz. Az ammónium-nitrit vizes oldatában pl. $K_s = 6,3 \cdot 10^{-10}$ az ammóniumionra és $K_b = 1,4 \cdot 10^{-11}$ a nitritionra, ezért a kémhatás enyhén savas. Az ammónium-acetát vizes oldata semleges kémhatású, mivel $K_s = 6,3 \cdot 10^{-10}$ az ammóniumionra, és $K_b = 5,5 \cdot 10^{-10}$ az acetátionra.

11.9. A közös ion hatása

Ha az egyensúlyi rendszerhez a reakció termékét adjuk hozzá, az egyensúly a kiindulási anyagok irányába tolódik el. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ telített oldatához NaOH -t adva a közös OH^- -ion megváltoztatja az egyensúlyi állapotot.



A hidroxidionok reagálnak a Mg^{2+} -ionokkal, és $\text{Mg}(\text{OH})_2$ csapadék válik ki. A közös ion hozzáadásával módosítani lehet gyenge savak vagy gyenge bázisok disszociációs egyensúlyát és így pH-értékét is. Gyenge sav oldatához erős savat adva az visszaszorítja a gyenge sav disszociációját, mivel a H_3O^+ -ionok mindkét sav disszociációjának közös termékei. Az ecetsav disszociációja visszaszorítható nátrium-acetáttal is.

Egy gyenge sav disszociációját a következőképpen tudjuk leírni:



melynek disszociációs egyensúlyi állandója:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

amiből a hidroxóniumion-koncentráció:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_s \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Az egyenletből látszik, hogy egy gyenge sav esetén a hidrogénion-koncentráció állandó hőmérsékleten csak a $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ aránytól függ, és független a koncentráció nagyságától. Ha a sav és konjugált bázisának koncentrációja egyenlő, akkor a hidroxóniumion-koncentráció egyenlő a K_s -sel. Az egyenletet átalakítva:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Figyelembe véve a pH és a pK_s definícióját ($-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$, $-\log K_s = pK_s$), a fenti egyenlet szerint felírható, hogy:

$$\text{pH} = pK_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Hasonló összefüggést lehet levezetni gyenge bázisokra is, amikor az OH^- veszi át a H_3O^+ szerepét, vagyis ez lesz a közös ion, ha erős bázist adunk a gyenge bázishoz, ill. a konjugált sav, ha sót adunk hozzá. A fenti képletet általános formában felírva:

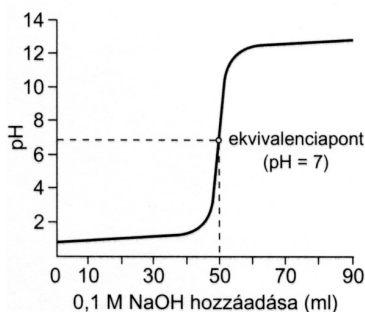
$$\text{pH} = pK_s + \log \frac{[\text{protonakceptor}]}{[\text{protondonor}]},$$

mely egyenlet alkalmas gyenge savak és gyenge bázisok pH-jának számítására is. Bázis esetében a pK_s a bázishoz konjugált sav disszociáció-állandójának negatív logaritmus.

11.10. Titrálási görbék

A sav-bázis titrálás során a pH-érték állandóan változik, mely elektrometriásan mérhető, ill. kiszámítható. A titrálószer mennyiségének függvényében ábrázolva a pH-értéket, **titrálási görbéket** kapunk. Az erős savakra jellemző titrálási görbét kapunk, ha sósavat titrálunk nátrium-hidroxiddal (39. ábra). A 0,1 M NaOH adagolása közben **kezdetben a pH alig változik, majd meredeken emelkedik az ekvivalenciapont környékén**. E pontban a hidrogénion-koncentráció egyenlő a hidroxidion-koncentrációval, $\text{pH} = 7$, a sav és bázis egymásra hatásakor keletkezett sztöchiometriai mennyiségű sóoldatot (NaCl) kapunk. Az ekvivalenciapont

után a titrálási görbe csak lassan emelkedik. Hasonló titrálási görbét kapunk akkor, amikor egyéb erős savat titrálunk más erős bázissal, mert a tulajdonképpeni folyamat a reagáló anyagok teljes disszociációja következtében ugyanaz:



39. ábra. 50 cm³ 0,1 M HCl pH-jának változása 0,1 M NaOH fokozatos hozzáadására 25 °C-on (sósav titrálása nátrium-hidroxiddal)

A titrálási folyamat az ekvivalenciaponton sav-bázis indikátorral jelezhető, ill. elektrometrikusan a pH folyamatosan nyomon követhető. Erős savnak erős bázissal történő titrálása esetén bármely indikátor alkalmas a végpontjelzésre, aminek átcsapása pH 4 és pH 10 között van.

A pH és a pK_s közötti kapcsolat segítségével jól leírható a gyenge savak titrálási görbéje is. Gyenge sav titrálása erős bázissal a pH fokozatos emelkedésével jár. Az ecetsav és a nátrium-hidroxid példáján bemutatta az ecetsavból származó protonokat a bázis hidroxidionjai víz formájában megkötik:



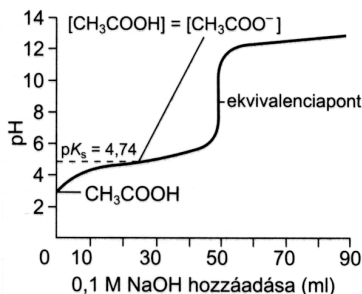
A titrálási görbe több jellegzetes szakaszból áll (40. ábra). A titrálás kezdetén a pH viszonylag kismértékben változik, mert az ecetsav a nátrium-hidroxid hatására fokozatosan alakul át konjugált bázissá. Erre az első szakaszra jellemző inflexió ponton, ahol a görbe meredeksége nulla,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

ezért

$$\text{pH} = \text{p}K_s = 4,74.$$

Meredeken változik a pH az ekvivalenciapont környékén, ahol minden ecetsav-molekula reagált a nátrium-hidroxiddal és átalakult acetáttionná, konjugált bázissá. Az ekvivalenciapont az acetáttionok hidrolízise miatt a lúgos tartományban van. Az ekvivalenciapont után a görbe enyhén emelkedik. Az ekvivalenciapont jelezhető pH 7 és pH 11 között színt váltó sav-bázis indikátorral, mint amilyen pl. a fenolftalein.



40. ábra. 50 cm³ 0,1 M ecetsav pH-jának változása 0,1 M NaOH fokozatos hozzáadására 25 °C-on (ecetsav titrálása nátrium-hidroxiddal)

11.11. Sav-bázis indikátorok

A sav-bázis indikátorok olyan gyenge savak vagy gyenge bázisok, amelyek konjugált ionjai más színűek, mint a semleges molekula. Az acidi-alkalimetriás **indikátorok gyengén savanyú vagy gyengén bázikus karakterű festékek**, amelyek savanyú közegben más színt mutatnak, mint lúgos közegben, ami rendszerint a molekula belső átrendeződésének következménye.

Az indikátorok jellemzésére kettő adat szolgál:

- az **indikátor átcsapási pontja** vagy indikátorexponense és
- az **indikátor átcsapási tartománya**.

Az indikátor átcsapási pontja (indikátorexponens) az a pH, amelynél az indikátor savanyú és lúgos alakja egyenlő koncentrációban van jelen.

H_{ind} disszociációjára vizes oldatban a következő egyenlet írható fel:



A reakcióra felírható a tömeghatás törvénye:

$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_{\text{ind}}]}.$$

Nagy hidrogénion-koncentrációnál az oldat színét a H_{ind} színe határozza meg. Ha a hidrogénion-koncentráció kicsi (lúgos környezet), a konjugált bázis (Ind^-) színe szabja meg az oldat színét. Az előbbi egyenletet átrendezve és mindkét oldal negatív logaritmusát véve a következő összefüggéshez jutunk:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{H}_{\text{ind}}]}.$$

Az átcsapási pontban a disszociált és a disszociálatlan indikátor koncentrációja egymással megegyezik, azaz $[\text{H}_{\text{ind}}] = [\text{Ind}^-]$, azaz $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}}$, vagyis az átcsapási pont pH-ja savanyú indikátorok esetében megegyezik az egyensúlyi állandó negatív logaritmusával, melyet indikátorexponensnek nevezünk.

Az indikátor színátcsapásának pH-tartományát annak disszociációállandója határozza meg. A szem érzékenysége a színváltozásokra eléggé korlátozott, ezért az egyik szín mellett a másikat csak akkor veszi észre, ha ez a másiknak legalább 10%-át kiteszi. Átcsapást tehát a koncentrációviszonyok százszoros változása fogja jelenteni, ezért a szín változása kb. 2 pH-egységen belül történik meg. **A sav-bázis titrálásnál az az ideális, ha már 1 csepp titrálóoldat hatására végbemegy a színváltozás,** azaz az indikátor különböző formái koncentrációviszonyának százszoros megváltozása, ezért célszerű a titrálást igen kis mennyiségű indikátor jelenlétében végezni. Azok a jó indikátorok, amelyeknél legalább az egyik forma igen intenzív színű, ahol a színátcsapás könnyen megfigyelhető. Néhány indikátor színátcsapási pH-tartományát a 29. táblázat tartalmazza:

29. táblázat. Sav-bázis indikátorok színváltozása

Indikátor	Egyik szín (kisebb pH-nál)	pH-tartomány	Másik szín (nagyobb pH-nál)
Metilibolya	sárga	0–2	ibolya
Timolkék (savas)	vörös	1,2–2,8	sárga
Brómfenolkék	sárga	3,0–4,6	bíbor
Metilnarancs	vörös	3,1–4,4	sárga
Metilvörös	vörös	4,4–6,2	sárga
Brómtimolkék	sárga	6,0–7,6	kék
Fenolvörös	sárga	6,4–8,2	vörös
Timolkék (lúgos)	sárga	8,0–9,6	kék
Fenoltalein	színtelen	8,3–10,0	vörös
Alizarinsárga	sárga	10,1–11,1	lila
Trinitrobenzol	színtelen	12,0–14,0	narancs

11.11.1. Néhány acidi-alkalimetriás indikátor

Metilnarancs: indikátorexponense $pK_i = 4$, átcsapási intervallum: $pH = 3,0-4,4$.
Savanyú közegben vörös, lúgos közegben sárga színű, érzékenysége bázisokra nagy, savakra kicsi. Erős vagy gyenge bázisok és erős savak titrálásánál alkalmazzuk. Gyenge savakra nem érzékeny, és így a szénsav alig zavarja.

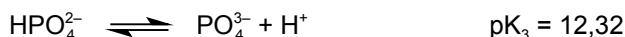
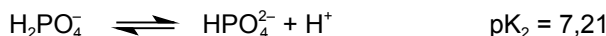
Metilvörös: indikátorexponense $pK_i = 5,3$, átcsapási intervallum: $pH = 4,4-6,2$.
Savanyú közegben élénkvörös, lúgos közegben sárga színű, erős és gyenge bázisok, valamint erős savak titrálásánál alkalmazzuk. Gyenge savakra kissé érzékeny.

Fenoltalein: indikátorexponense $pK_i = 8,4$, átcsapási intervallum: $pH = 8,2-10,0$.
Savanyú közegben színtelen, lúgos közegben vörös, erős és gyenge savak, valamint erős bázisok titrálásánál alkalmazzuk. A szén-dioxid a fenoltaleint zavarja, ezért a titrálás befejezése előtt a szén-dioxidot a savanyú vagy semleges oldat forralásával el kell távolítani. Erősen lúgos közegben, fenolát képződése közben elszíntelenedik.

Metilvörös-metilénkék keverékindikátor: 1 tf% 0,2%-os alkoholos metilvörös és 1 tf% 0,1%-os alkoholos metilénkék keveréke: indikátorexponense $pK_i = 5,4$.
Színe savanyú közegben vöröses ibolya, lúgos közegben zöld. Színátcsapása igen éles, $pH = 5,3$ -nál vöröses ibolya, $pH = 5,4$ -nél piszkos kék, $pH = 5,6$ -nél piszkos zöld. Erős és gyenge bázisok, valamint erős savak titrálásánál alkalmazzuk.

11.12. A többértékű savak disszociációja

Amint azt a foszforsav példája is mutatja, a többértékű savak protolitikus reakciója több disszociációs egyensúllyal jellemezhető:

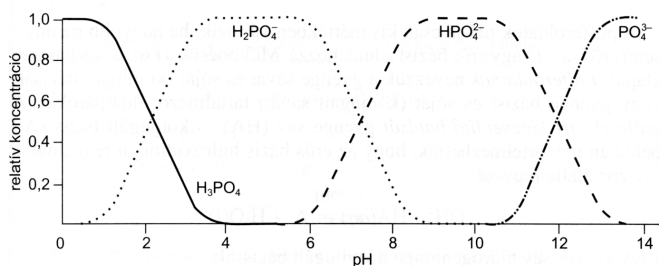


Az első disszociációs egyensúlyból számítható a $[H^+]$ és a $[H_2PO_4^-]$, majd a $[HPO_4^{2-}]$ és végül a $[PO_4^{3-}]$. Az egymásra épülő egyensúlyokból számítható a disszociálatlan H_3PO_4 és a keletkezett egyéb ionok koncentrációja is. 0,01 mólos foszforsavoldatban az ionok koncentrációja az alábbi:

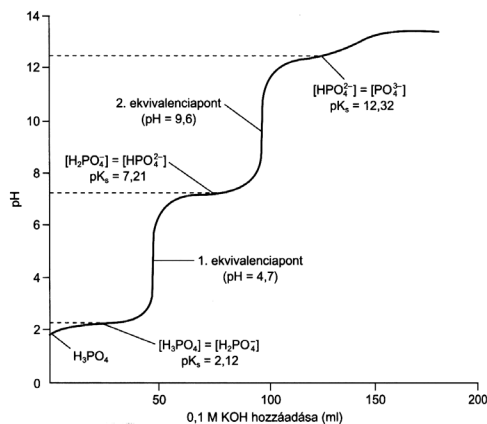
$$[H_3PO_4] = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, [H^+] = [H_2PO_4^-] = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

$$[H_2PO_4^-] = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3, [PO_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-17} \text{ mol/dm}^3.$$

Az oldat pH-ja 2,2, melyet csökkentve jelentősen visszaszorul a disszociáció a közös ion hatása miatt. A foszfátion számottevő megjelenésére csak a lúgos pH-tartományban számíthatunk (41. ábra). A foszforsav titrálási görbéje erős bázissal lényegesen bonyolultabb, mint az egyértékű savaké. A pH változásában két jól és egy nehezebben elkülöníthető szakaszt különböztethetünk meg, a **három disszociációs lépcsőnek megfelelően**. A titrálási görbe enyhén emelkedő szakaszai az első, a második és a harmadik disszociációs állandóból, a pH és a pK_s közötti összefüggés segítségével számított pH-értékeknek felelnek meg. A pH-változás meredek szakaszai az ekvivalenciapont környékén a foszforsavból keletkező megfelelő anionok ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) túlsúlyba jutásával értelmezhetők. Az első ekvivalenciapontban a $H_2PO_4^-$, a második ekvivalenciapontban a HPO_4^{2-} , a harmadik ekvivalenciapontban pedig a PO_4^{3-} ionok vannak túlsúlyban.



41. ábra. A pH hatása a foszforsav disszociációjára

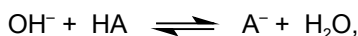


42. ábra. 50 cm³ 0,1 M H_3PO_4 pH-jának változása 0,1 M KOH fokozatos hozzáadására 25 °C-on (a foszforsav titrálása kálium-hidroxiddal)

Az előzőekből következően a **foszforsav mint egybázisú sav elég erős, mint kétbázisú sav gyenge és mint hárombázisú sav igen gyenge**. A foszforsav mint egybázisú sav és mint kétbázisú sav is megtitrálható acidimetrián. Harmadik disszociációs állandója azonban annyira kicsi, hogy normális só képződéséig nem titrálható meg közvetlenül. Ennek megfelelően a foszforsav titrálási görbéjén az 1. és 2. folyamatnak megfelelően két határozott ugrást észlelünk a $\text{pH} = 4,4$, illetve $9,6$ értékeknél. A harmadik folyamatnak megfelelő pH -ugrás oly kismértékű, hogy alig észrevehető (42. ábra).

11.13. Pufferoldatok

Pufferoldatoknak nevezzük a **gyenge savat és a gyenge savaknak erős bázisokkal alkotott sóját, vagy gyenge bázist és gyenge bázisnak erős savval alkotott sóját tartalmazó oldatokat**. A pufferoldat pH -ja csak kismértékben változik meg akkor, ha erős savat vagy erős bázist adunk hozzá. A pufferek pH -kiegyenlítő hatását a gyenge sav (HA) és konjugált bázis (A^-) példáján úgy értelmezhetjük, hogy az erős bázis hidroxidionjai reagálnak a disszociálatlan savval:



vagy az erős sav hidrogénionjai a konjugált bázissal:



Hasonló kiegyenlítő hatása van a gyenge bázisból (NH_3) és konjugált savból (NH_4^+) álló pufferoldatnak is:



A kétféle típusú pufferoldat H_3O^+ - és OH^- -koncentrációját a gyenge sav, ill. gyenge bázis disszociációja határozza meg:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}, \quad [\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Az utóbbi egyenlet mindkét oldalának negatív logaritmusát véve, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]}.$$

A gyenge bázist és sóját tartalmazó pufferoldat pOH-értékéből a pH is kifejezhető az alábbi összefüggés szerint:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]}, \quad (\text{mivel } \text{pOH} = 14 - \text{pH}, \text{ ill. } \text{pK}_b = 14 - \text{pK}_s),$$

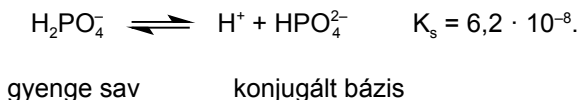
ahol K_s a gyenge bázishoz konjugált sav disszociációállandója.

A pufferoldat pH-értékét a gyenge sav vagy gyenge bázis disszociációállandója és a proton-akceptor/protondonor koncentrációaránya határozza meg. **A pufferoldatok jellemzője a puffertartomány,** vagyis az a pH-határérték, amely között a puffer hatásosan működik. A célnak megfelelő puffertartományú pufferoldat készítéséhez olyan savat vagy bázist kell felhasználni, amelynek pK_s , ill. pK_b értéke közel van a kívánt pH-hoz. Az $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$, ill. $[\text{HB}^+]/[\text{B}]$ arányt úgy célszerű megválasztani, hogy az 0,1-10 közé essen, mert így a puffertartomány gyakorlatilag két pH-egység.

A pufferkapacitás valamely erős bázisnak, ill. erős savnak mol/dm³-ben kifejezett azon mennyisége, amely az adott pufferrendszer pH-ját egy egységgel változtatja meg. A pufferkapacitást a protonakceptor és a protondonor koncentrációja, valamint azok aránya határozza meg. Minél nagyobb a sav vagy a só koncentrációja, annál több erős bázis vagy erős sav hozzáadása szükséges a puffer pH-jának lényeges megváltoztatásához.

11.13.1. A foszfátpuffer

A pufferhatást a foszfátpuffer esetében a foszforsav második disszociációs egyensúlyában szereplő H_2PO_4^- és HPO_4^{2-} -ionok hozzák létre:



A puffer hidrogénion-koncentrációját, ill. pH-ját a dihidrogén-foszfát és a hidrogén-foszfát anionok aránya szabja meg:

$$[\text{H}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]},$$

amiből:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]};$$

azaz:

$$\text{pH} = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Ha a két anion koncentrációja azonos, akkor:

$$\text{pH} = \text{p}K_s = 7,21.$$

A foszfátpuffer az élő szervezet sav-bázis egyensúlyában különösen fontos szerepet tölt be. A szervezetben szinte minden reakció vizes közegben játszódik le, aminek sebességét a hidrogénion-koncentráció megváltozása jelentősen módosítja, mivel a legtöbb enzim optimális aktivitása csak igen szűk pH-tartományra korlátozódik. **A foszfátpuffer a szervezet egyik legfontosabb intracelluláris pufferrendszere;** a H_2PO_4^- és HPO_4^{2-} -anionok a cukorfoszfátokban és a nukleotidokban, elsősorban az ATP-ben kötött foszfátionok formájában vannak jelen.

11.13.2. A hidrogén-karbonát – szén-dioxid puffer

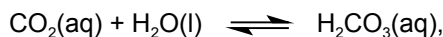
A hidrogén-karbonát–szén-dioxid puffer a szervezet másik alapvető pufferrendszere, mely a vér pH-ját tartja állandó értéken. Egészséges embereknél a vér pH-ja 7,4, pontosabban 7,35–7,45 között van. Magasabb pH-nál ($\text{pH} > 7,6$) a sejtek már nem tudják a vérnek kellően átadni a biológiai oxidáció során képződött szén-dioxidot; alacsony pH ($\text{pH} < 7,3$) pedig a gázcserét segíti elő a tüdőben a szén-dioxid leadásával. **Ha a vér pH-ja 7 alá csökken, az súlyos kómát idéz elő.** A pufferrendszer komponensei a szénsav (H_2CO_3) és ionjai, a hidrogén-karbonát- (HCO_3^-) és a karbonát- (CO_3^{2-}) ionok. A vér pufferrendszerében a vérben oldott $\text{CO}_2(\text{aq})$ és a tüdőben lévő gázállapotú $\text{CO}_2(\text{g})$ is szerepet játszik. A pH-t három egyensúlyi folyamat alakítja ki.

A szénsav első disszociációs lépése:



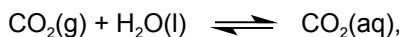
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Az oldott szén-dioxid és szénsav egyensúlya:



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}.$$

A szén-dioxid oldódása:



$$K_3 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}.$$

A K_2 egyensúlyi állandóból kifejezve a $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ -t és behelyettesítve K_1 egyenletébe, a következő összefüggést kapjuk:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_2 \cdot [\text{CO}_2(\text{aq})]}.$$

Majd a $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ értéket kifejezve a K_3 egyensúlyi állandó egyenletéből, és beírva a fenti összefüggésbe, az alábbi újabb összefüggést kapjuk átrendezés után:

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}.$$

A K_1 , a K_2 és a K_3 egyensúlyi állandókat összevonva K -vá, a szén-dioxid-koncentrációt helyettesítve a tüdőben uralkodó gáz parciális nyomásával (P_{CO_2}) és a plazmában való oldhatóság (α_{CO_2}) szorzatával, a következő összefüggést kapjuk:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{\alpha_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}.$$

Mely egyenletből kifejezve a hidrogénion-koncentrációt:

$$[\text{H}^+] = K \cdot \frac{\alpha_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]},$$

és annak negatív logaritmusát, megkapjuk a vér pH-jára az alábbi összefüggést:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\alpha_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}},$$

amelyben három változó (pH , $[\text{HCO}_3^-]$, P_{CO_2}) és két állandó (pK , α_{CO_2}) található. Behelyettesítve a pK és az α_{CO_2} értékeit, testhőmérsékleten (6,1, ill. 0,0226 mmol/mbar) az alábbi összefüggést kapjuk a vér pH -jára:

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0,0226 \cdot P_{\text{CO}_2}}.$$

A P_{CO_2} értéke 53 mbar és a plazma hidrogén-karbonátion koncentrációja 24 mmol/dm³. Mindezeket behelyettesítve:

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{24}{0,0226 \cdot 53} = 6,1 + \log 20 = 7,4.$$

A vér pH-szabályozása az alábbiak szerint történik. A vérbe kerülő savas metabolitok (pl. tejsav) átmenetileg növelhetik a hidrogénion-koncentrációt, ami H_2CO_3 -képződéshez vezet. Ez oldott szén-dioxidá alakul $\text{CO}_2(\text{aq})$, és a tüdőben gázfázisba lép ki a $\text{CO}_2(\text{g})$. A bevitt H_3O^+ -ion növeli a P_{CO_2} -t, de nem változtatja meg a vér pH -ját mindaddig, amíg elegendő hidrogén-karbonát van jelen. A vér pH -növekedése emeli a $[\text{HCO}_3^-]$ -t, ami a CO_2 -gáz oldásából H_2CO_3 -képződésen át pótlódik.

11.14. Az elektrolitok oldhatósága és az oldhatósági szorzat

Az **elektrolitok oldhatósága alatt a telített oldat koncentrációját értjük egy adott hőmérsékleten.** Az oldhatóság mértékegysége a g/dm³ vagy a mol/dm³. Az utóbbi esetben a moláris oldhatóságról beszélünk. Telített vizes oldatokban **dinamikus egyensúlyi állapot** jön létre, amikor az oldat koncentrációja már nem növelhető, tehát **időegység alatt ugyanannyi anyag oldódik fel, mint amennyi kiválik.** Ion-kristályok oldása esetén az oldatban ionok találhatók. Ha ezüst-klorid csapadék desztillált vízzel érintkezik, az alábbi egyensúly alakul ki:



A fenti egyensúly alakul ki akkor is, ha ezüst-nitrát-oldatot elegyítünk nátrium-klorid-oldattal, de a folyamat most a termékek irányából indul el; **a kémiai egyensúly tehát mindkét oldalról elérhető.** A reakció lejátézkodásának mértékét mindkét esetben az ezüst-klorid oldhatósága határozza meg. A folyamatra felírható az alábbi egyensúlyi állandó:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}.$$

Mivel a szilárd AgCl koncentrációja állandó, ez összevonható a K-val:

$$L = K \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-],$$

ahol:

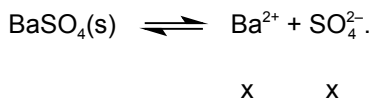
$$L = \text{oldhatósági szorzat.}$$

Ez a módosított egyensúlyi állandó a nehezen oldódó ionkristályos anyagok oldódási irányba felírt folyamatára vonatkozik. Néhány só oldhatósági szorzatát 25 °C-on a 30. táblázat tartalmazza.

30. táblázat. Oldhatósági szorzatok 25 °C-on

Vegyület	L	Vegyület	L
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FeCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$1,3 \cdot 10^{-17}$
AgBr	$4,9 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36}$
AgI	$7,9 \cdot 10^{-17}$	Hg ₂ Cl ₂	$2,0 \cdot 10^{-18}$
AlPO ₄	$5,8 \cdot 10^{-19}$	Hg ₂ I ₂	$1,2 \cdot 10^{-28}$
Al(OH) ₃	$1,6 \cdot 10^{-32}$	PbCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-8}$
BaSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$7,1 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$2,3 \cdot 10^{-4}$	PbS	$2,3 \cdot 10^{-27}$
CaCO ₃	$8,7 \cdot 10^{-9}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-26}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-24}$

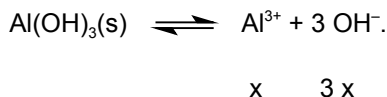
Az oldhatóság és az oldhatósági szorzat szorosan összefüggő, de nem azonos fogalmak. A moláris oldhatóság a telített oldatban az ionok egyensúlyi koncentrációjával azonos bizonyos hőmérsékleten. Az alábbiakban az oldhatóság és az oldhatósági szorzat közötti eltérés kerül bemutatásra a bárium-szulfát és az alumínium-hidroxid segítségével. A bárium-szulfát esetében az oldódás a következők szerint megy végbe:



Ebben az esetben a $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$, vagyis az ionkoncentrációk azonosak a moláris oldhatósággal. A BaSO₄ esetében az oldhatósági szorzat:

$$L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2.$$

Amennyiben a Al(OH)_3 moláris oldhatósága x :



A sztöchiometriai viszonyoknak megfelelően háromszor annyi OH^- keletkezik, mint Al^{3+} . Az Al(OH)_3 oldhatósági szorzata tehát:

$$L = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = x \cdot (3x)^3 = 27 \cdot x^4.$$

Ebből látható, hogy különböző anyagoknál **igen eltérő oldhatósági szorzatok hasonló oldhatóságokat**, és a **hasonló oldhatóságok igen eltérő oldhatósági szorzatokat eredményezhetnek**. A táblázatból látható például, hogy a vas-karbonát (FeCO_3) oldhatósági szorzata $2,1 \cdot 10^{-11}$, a kalcium-foszfáté [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] pedig $1 \cdot 10^{-26}$ akkor, amikor oldhatóságuk 25°C -on $0,067$, ill. $0,02 \text{ g/dm}^3$.

Az oldhatósági szorzat ismeretében az oldatban lévő ionkeverékek szétválasztása megfelelően megválasztott kicsapószerrel elvégezhető. Szelektíven kicsapva a legkevésbé oldódó anyagot, az a rendszerből szűréssel eltávolítható, majd a kicsapás folytatható a következő reagenssel. A reagenst úgy kell megválasztani, hogy a csapadékok oldhatósága között nagy legyen a különbség. Az oldhatóságot jelentősen csökkenti a közös ion.

Ha pl. ezüst-szulfát (Ag_2SO_4) csapadékkal érintkező telített oldathoz ezüst-nitrátot (AgNO_3) vagy nátrium-szulfátot (Na_2SO_4) adunk, az oldódási egyensúly megbomlik, és hogy az ismét beálljon, további csapadékképződés történik, vagyis mindkét esetben csökken az ezüst-szulfát oldhatósága. Ennek természetesen az ellenkezője megy végbe akkor, ha a telített oldatot vízzel hígítjuk. Mind a közös ion hozzáadásakor, mind a vízzel való hígítás esetén a legkisebb kényszer elve érvényesül.



\longleftarrow közös ion

Reakciókinetika

12.1. A reakciókinetika tárgya és a reakciók osztályozása

A termodinamikailag lehetséges **reakciók a hőmérséklettől, a nyomástól, a reagáló anyag mennyiségétől stb. függően a legkülönbözőbb sebességgel, utakon és mechanizmus szerint játszódhatnak le.** A kémiai átalakuláshoz idő szükséges, mely tág határok között változik, hiszen vannak nagyon gyorsan, pillanatszerűen lejátszódó reakciók, és vannak igen lassan végbemenő reakciók is. **A reakciókinetika a kémiai folyamatok sebességét meghatározó törvényszerűségekkel és a reakciómechanizmus kiderítésével foglalkozik.**

A reakciókat osztályozhatjuk aszerint, hogy a kiindulási anyagok vagy termékek milyen fázisban vannak. A **homogén reakciókban** részt vevő valamennyi anyag ugyanabban a fázisban vesz részt, ezek közül legegyszerűbbek a homogén gázreakciók. A **heterogén reakcióknál** a reakcióban részt vevő anyagok különböző fázisban vannak, a reakció csak az érintkező fázisok határfelületén játszódik le.

A termodinamikailag lehetséges reakciók egy időintervallumban teljesen vagy részlegesen mehetnek végbe. A teljes reakció során a kiindulási anyagok teljesen átalakulnak végtermékké, a részlegesen végbemenő (egyensúlyra vezető) reakciók leggyakoribb típusa pedig a megfordítható folyamat. Ekkor a termékek a termodinamikailag lehetséges reakcióban visszaalakulnak. Szigorúan nézve minden reakció megfordítható, de a teljes reakciók egyensúlya annyira a végtermék irányába van eltolva, hogy az egyensúly beállta után a kiindulási anyagok már nem mutathatók ki.

12.2. Reakciósebesség

A kémiai folyamatok sebessége függ a reagáló anyagok koncentrációjától és a hőmérséklettől. A reakciók időbeni lefolyásáról információval szolgálhat minden olyan változás, mely egyértelműen kapcsolatba hozható a kémiai reakcióval. Ilyen lehet pl. a gázok közötti reakcióknál a nyomás, oldatokban végbemenő reakcióknál pedig a koncentrációk megváltozása.

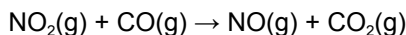
A **reakciósebesség** a reakciókinetika központi fogalma; **az időegység alatti koncentrációváltozást** jelenti. Végtelenül kis változásokra felírva:

$$v = \pm dc / dt,$$

ahol a pozitív előjel a termékre, ill. a termékek egyikére, a negatív előjel pedig valamelyik kiindulási anyagra vonatkozik. Elegendő a reakcióegyenletben szereplő egyetlen anyag koncentrációjának változását figyelemmel kísérni, mivel a sztöchiometriai arányszámok ismeretében a különböző anyagokra definiált reakciósebességek kiszámíthatók egymásból. A reakciósebesség SI mértékegysége: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. A reakciósebesség és -rendűség részletesebb tárgyalására a 13.4. pontban kerül sor.

12.3. Elemi reakciók, molekularitás

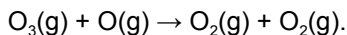
A sztöchiometriai egyenletek általában csak a bruttó folyamatokat tükrözik, és nem adnak felvilágosítást a molekuláris szinten lejátszódó, sokszor igen bonyolult történésekre. A legtöbb átalakulás összetett, azaz több egymás után és mellett végbemenő, egyszerű reakciókból áll. **Az összetett reakciókat adó egyszerű folyamatokat elemi reakcióknak vagy reakciólépéseknek nevezzük.** Egy reakció mechanizmusát akkor ismerjük, ha megállapítjuk, hogy az milyen elemi reakciókból tevődik össze, és kiderítjük a reakciólépéseket meghatározó tényezőket. Így pl. a nitrogén-dioxid és a szén-monoxid



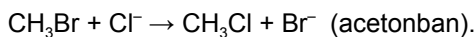
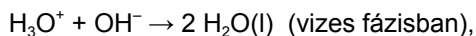
bruttó egyenlettel leírt reakciója valójában két elemi lépésből áll, ha a hőmérséklet nem haladja meg az 500 °C-ot:



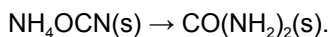
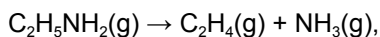
A reakció **molekularitása** a reakció mechanizmusával összefüggő fogalom, mely megmutatja, hogy az adott kémiai reakció **hány molekula kémiai kölcsönhatása során jön létre**. Molekularitásról csak egyszerű elemi reakcióknál, ill. összetett reakciók elemi lépései esetén beszélhetünk. A leggyakoribb az, hogy két részecske ütközése révén ún. **bimolekuláris** reakció játszódik le. Példa erre pl. az ózon reakciója naszczensz oxigénnel, amely oxigénmolekulát eredményez:



Bimolekuláris elemi reakciók az oldatokban is gyakoriak. Ilyen pl. a hidroxóniumion és a hidroxidion reakciója vizes fázisban, ill. a metil-bromid és a kloridion reakciója acetóban:

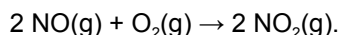


Szintén elég gyakoriak az ún. **monomolekuláris** (unimolekulás) kémiai reakciók, melyek során a molekulák belső instabilitásuk folytán bomlanak el vagy alakulnak át izomerekké. Ezekhez némiképp hasonló a radioaktív bomlás, ami azonban az atommagok instabilitásának következménye, s így nem sorolható a kémiai folyamatok közé. A monomolekulás reakciók tipikus példája az etil-amin gázfázisban lejátszódó hőbomlása, valamint az ammónium-izocianát izomerizációja karbamiddá hőhatásra:



A monomolekuláris reakcióban ugyan egyetlen anyag alakul át, ennek ellenére **az eredményes átalakulást több eredménytelen ütközés előzi meg**, melynek során a molekula belső energiája lényegesen megnő, majd ütközés nélkül átalakul. Az elemi lépésben valójában egyetlen molekula szerepel, de ennek **aktiválásához eredménytelen ütközések sokasága szükséges**.

Trimolekulás reakciók során három részecske ütközik egyidejűleg. Ennek valószínűsége igen csekély, ezért trimolekuláris reakciók csak igen ritkán fordulnak elő. A nitrogén-oxid nitrogén-dioxiddá történő átalakulása során két nitrogén-oxid molekula ütközik egy oxigénmolekulával:



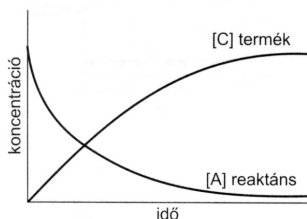
A háromnál nagyobb molekularitású reakció valószínűsége gyakorlatilag nulla.

12.4. Reakciósebesség és -rendűség

A kémiai reakció sebessége az időegység alatt átalakuló anyagmennyiséget adja meg. A sebességet a koncentrációra szokás vonatkoztatni. A reakcióban részt vevő anyagok koncentrációi a reakcióidő előrehaladtával változnak (43. ábra), ezért változik a reakciósebesség is. A reakciósebességet akár a kiindulási anyagok, akár a termékek koncentrációjának változására vonatkoztathatjuk, ezért egy $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ reakcióban differenciális forma helyett újra differenciákat alkalmazva a sebességet (v) többféleképpen is kifejezhetjük:

$$v = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t}, \quad v = \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} \quad \text{vagy} \quad v = \frac{\Delta[C]}{\Delta t},$$

ahol $\Delta[A]$ jelenti az egyik kiindulási anyag koncentrációváltozását Δt idő alatt.

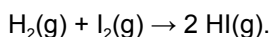


43. ábra. A reaktáns és a termék koncentrációjának időbeli változása ($A \rightarrow C$)

A reakciósebesség csak akkor jól meghatározott, ha tetszés szerinti kicsiny Δt idő alatt bekövetkezett Δc koncentrációváltozásra vonatkoztatjuk:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

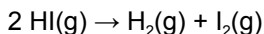
A reakciósebesség kifejezésében a pozitív előjelet a **termékekre** használjuk, mivel ezek **koncentrációja nő a reakció során**; a negatív előjelet pedig a **kiindulási anyagokra** használjuk, mivel **ezen koncentrációja csökken a reakció folyamán**. A kémiai reakciók sebességét kísérletileg meg lehet határozni. A hidrogén-jodid képződése során gáztérben a következő reakció játszódik le:



Ahhoz, hogy a reakció lejátsszódjon, a molekuláknak ütközniük kell egymással. Az ütközések kis részét követi csak kémiai átalakulás, de a **sikeres ütközések száma arányos az összes ütközések számával**. A koncentráció vagy a nyomás növelésével az ütközések száma is nő. A hidrogén-jodid képződésének sebessége:

$$v_1 = \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2],$$

ahol a szögletes zárójelben a koncentrációk szerepelnek; a k_1 sebességi állandó pedig az egységnyi koncentráció mellett mért reakciósebességgel azonos. A hidrogén-jodid bomlására a visszahadó reakcióban is felírhatjuk a reakciósebességet:



$$v_2 = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_2 \cdot [\text{HI}] \cdot [\text{HI}] = k_2 \cdot [\text{HI}]^2,$$

mely reakció lejátszódásához ugyancsak két molekula ütközése szükséges. Ezért a sebességi egyenletben a hidrogén-jodid koncentrációjának a négyzete szerepel. A hidrogén-jodid képződése és a bomlása is kinetikusan másodrendű reakció, mivel a sebesség a két reagáló anyag koncentrációjának a szorzatával (itt négyzetével) arányos. Mindkét folyamat bimolekulás, ennek ellenére hangsúlyozni kell, hogy **a reakció rendűsége és molekularitása eltérhet egymástól**. A koncentrációk hatványkitevőinek összege definíció szerint megadja a reakciók kinetikus bruttó rendjét.

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b [\text{C}]^c, \text{ a reakció kinetikus bruttó rendje } a + b + c,$$

mely az A anyagra a-ad rendű, a B anyagra b-ed rendű, a C anyagra c-ed rendű. A reakció részrendjei elméleti megfontolások alapján nem számolhatók ki, azokat csak kísérletileg lehet meghatározni.

A kémiai reakciók részrendjei (a, b, c, ...) és bruttó rendűsége nem feltétlenül egész számokkal fejezhető ki. Heterogén fázisú reakciók esetén egyébként még negatív részrendek is előfordulnak. A pozitív egész számoktól eltérő rendűség általában bonyolult reakciómechanizmusra utal.

Reakciókinetikai szempontból különlegeseek azok a reakciók, melyeknek sebessége nem koncentrációfüggő (**nulladrendű reakciók**), tehát sebességi egyenletük:

$$v = k.$$

12.5. Elsőrendű reakciók

A kinetikusan elsőrendű reakciók sebessége egyetlen anyag koncentrációjától függ:

$$v = k [\text{A}].$$

Mivel a koncentráció mértékegysége mol/dm^3 , a reakciósebességé pedig $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, ezért a k egysége s^{-1} . A kinetikailag elsőrendű bomlási reakciók sebességét általában a kiindulási anyag koncentrációjának csökkenésével szokták jellemezni. Ennek megfelelően:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k [\text{A}].$$

Ha a fenti differenciálegyenletben szereplő változókat szétválasztjuk, majd integrálást végzünk, akkor:

$$\ln [A]_0 = \ln [A] + k \cdot t,$$

ahol az átalakuló anyag kezdeti koncentrációja $t = 0$ időpontban $[A]_0$ és t -időpontban $[A]$. Az egyenlet átalakításával:

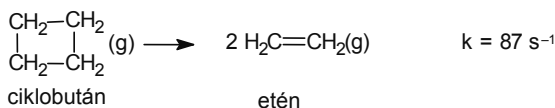
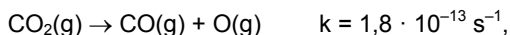
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]};$$

tízés alapú logaritmusban kifejezve pedig:

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}.$$

A **sebességi állandó** tehát **számítható**, ha ismerjük a kezdeti koncentrációt, és ha mérjük a t időpontig átalakult anyag mennyiségét. Elsőrendű reakciókban az átalakuló anyag koncentrációja exponenciálisan csökken az idő függvényében. Természetesen a $\log[A]$ -idő függvénye viszont lineáris minden elsőrendű folyamatra. Ilyen elsőrendű folyamat pl. a szén-dioxid bomlása magas hőmérsékleten szén-monoxiddá és oxigénné, valamint a ciklobután átalakulása eténné.



Ugyancsak elsőrendű folyamat a nitrogén(V)-oxid (N_2O_5) bomlása gázfázisban (44. ábra), mely nitrogén-dioxidot és oxigént eredményez.



A felezési idő az az időtartam, amely alatt az átalakult anyag koncentrációja a kezdeti érték felére csökken. Ebben az időpontban

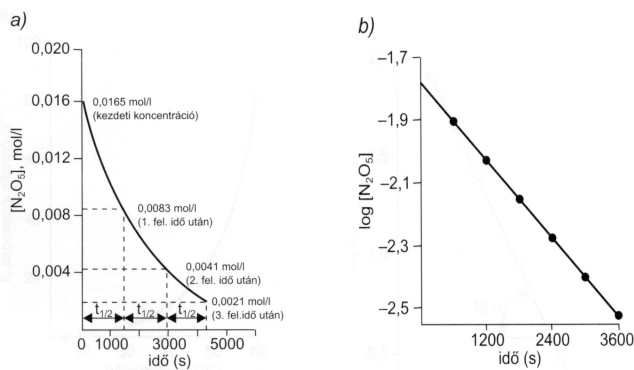
$$(t_{1/2}) [A] = \frac{[A]_0}{2},$$

így a felezési idő kinetikusan elsőrendű reakciókban:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2},$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

A kinetikusan elsőrendű reakciókban a felezési idő független a kezdeti koncentrációtól, ezért a kémiai folyamat a sebességi állandó mellett a felezési idővel is pontosan jellemezhető.



44. ábra. Az N_2O_5 bomlása gázfázisban 45 °C-on

[A reakció felezési ideje független a kezdeti koncentrációtól; minden felezési idő eltelte után a koncentráció a felére csökken (a). A koncentráció logaritmusának időbeli változása egyenest ad. (b)]

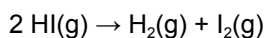
12.6. Másodrendű reakciók

A kinetikusan másodrendű reakciók sebessége a koncentráció második hatványával vagy két koncentráció szorzatával arányos:

$$v = k [A]^2,$$

$$v = k [A] \cdot [B].$$

A hidrogén-jodid bomlása gázfázisban másodrendű reakció:



$$k = 2,4 \cdot 10^{-21} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

A sebességi állandót a következőképpen származtathatjuk:

$$k = \frac{v}{[H] ^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}} = \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Az elsőrendű reakciónál leírt módon elvégezhetjük a másodrendű reakciók sebességi egyenletének integrálását. Az integrált sebességi egyenlet, ha a két anyag koncentrációja azonos, az alábbi:

$$v = k [A]^2 \text{ vagy } v = k [A] \cdot [B] \quad [A] = [B].$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t.$$

Ez esetben a felezési idő fordítottan arányos a kezdeti koncentrációval:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}.$$

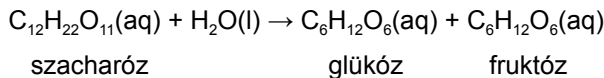
Amennyiben másodrendű reakciónál a koncentrációk különböznek ($[A] \neq [B]$), akkor a sebességi egyenlet:

$$v = k [A] \cdot [B] \quad [A] \neq [B]$$

$$\ln \frac{[A] \cdot [B]_0}{[A]_0 \cdot [B]} = ([A]_0 - [B]_0) kt,$$

és a felezési idő itt is fordítottan arányos a kezdeti koncentrációval.

A **bimolekulás reakciók többnyire kinetikusan másodrendűek**, azonban ha az egyik anyag koncentrációja igen nagy, vagy gyakorlatilag nem változik a másikhoz képest, akkor **a reakció kinetikusan elsőrendűvé válik**. Ilyen pl. a szacharóz hidrolízise, ahol a hidrolízis sebessége csak a szacharóz koncentrációjától függ:



$$v = k' [\text{H}_2\text{O}] [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}].$$

A víz gyakorlatilag állandó koncentrációja a sebességi állandóval összevonható:

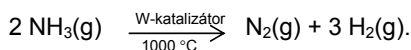
$$k = k' [\text{H}_2\text{O}].$$

12.7. Nulladrendű reakciók

Nulladrendű reakciók **sebessége független a koncentrációtól**:

$$v = k [A]_0 = k \quad (\text{mivel } [A]_0 = 1),$$

ezért az ilyen folyamatok állandó sebességgel játszódnak le; a folyamat sebességét nem az ütközések, hanem pl. a katalizátor felszínének aktív helyei befolyásolják. Ilyen folyamat pl. az ammóniagáz bomlása volfrámkatalizátor felszínén:



Nulladrendű folyamat integrált sebességi egyenlete: $[A] = [A]_0 - kt$, felezési ideje pedig:

$$\frac{[A]_0}{2k},$$

melyet csak a kiindulási anyag mennyisége határoz meg.

12.8. A hőmérséklet és a reakciósebesség

A reakciók sebessége növekszik a hőmérséklet emelkedésével (45. ábra). Arrhenius szerint a reagáló részecskék megfelelő energiával, **aktiválási energiával** kell rendelkezzenek ahhoz, hogy a kémiai reakció lejátszódjon. Az Arrhenius-egyenlet az alábbi összefüggést adja a hőmérséklet (T), az aktiválási energia (E_a) és a reakciósebességi állandó (k) között:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

ahol A a reakcióra jellemző ún. Arrhenius-konstans, és R az egyetemes gázállandó.

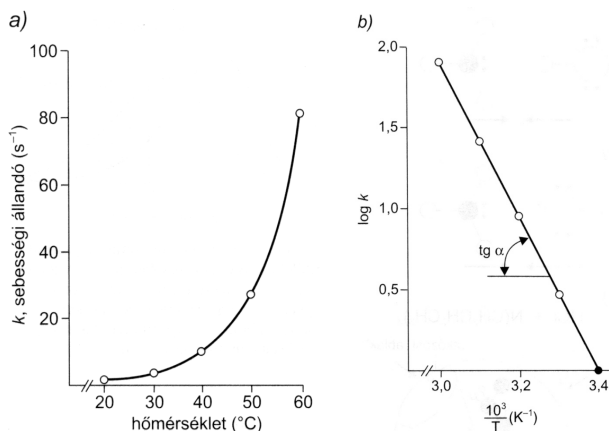
A sebességi állandó logaritmikusan növekszik a hőmérséklet emelkedésével. A fenti egyenlet mindkét oldalának tízes alapú logaritmusát véve az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 R \cdot T}.$$

A sebességi állandó átlagosan 10°C hőmérséklet-emelkedés hatására 2-4-szeresre nő. A hőmérsékletnek a reakciósebességre gyakorolt hatását az ütközési elmélet értelmezi.

12.8.1. Ütközési elmélet

A kémiai átalakulásokhoz a reagáló anyagoknak ütközniük kell egymással. Minden egyes ütközés magában hordozza a kémiai átalakulás lehetőségét, de nem minden ütközést követ kémiai reakció. A hidrogén-jodid gázmolekulák bomlási reakciója nagyon lassú, annak ellenére, hogy a másodpercenkénti ütközések száma majdnem azonos az ózon és a nitrogén-monoxid gázelegyében tapasztaltakkal, ami viszont igen gyorsan játszódik le:



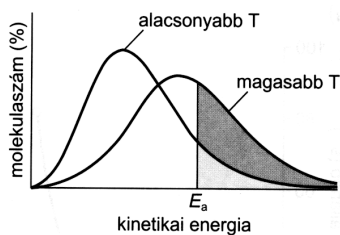
45. ábra. Kémiai reakciók sebességének változása a hőmérséklettel.

[A sebességi állandó változása a hőmérséklettel (a), és a sebességi állandó logaritmusának változása az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében (b)]

Az ütközés szükséges feltétele ugyan a kémiai reakciónak, de nem minden ütközés vezet átalakuláshoz. **Csak azok az ütközések hatásosak, amelyeknél az átlagosnál nagyobb energiájú részecskék találkoznak,** vagyis azok, amelyeknél rendelkezésre áll az aktiválási energia. A reakciók többségénél **az aktiválási energia a hőmozgásból származik.** Az aktiválási energia azt az energiatöbbletet jelenti, amivel a molekulák egy része rendelkezik az átlaghoz képest, ami **elegendő ahhoz, hogy a molekula átalakuljon.** A Maxwell–Boltzmann sebességeloszlási görbékkel értelmezhetjük az aktiválási energia szerepét a kémiai reakciókban. A hőmérséklet emelkedésével nő azon molekulák száma, amelyek az aktiválási energiánál nagyobb energiával rendelkeznek (46. ábra). Nő a reakciósebesség, mivel az ütközésekben nagyobb valószínűséggel találkoznak aktivált molekulák.

Magas hőmérsékleten a molekulák nagyobbik hányada rendelkezik aktiválási energiával, ezért a reakció igen gyorsá válik.

A kémiai folyamatok aktiválási energiaigénye igen eltérő. 75–150 kJ/mol az aktiválási energiája a szobahőmérsékleten jól mérhető sebességgel végbemenő reakcióknak, tehát **a molekuláknak csak igen kis része tekinthető aktivált állapotúnak**. Az ennél kisebb aktiválási energiájú folyamatok gyakorlatilag pillanatszerűen mennek végbe, mert adott hőmérsékleten a molekulák jóval nagyobb hányada kerülhet aktív állapotba, míg a nagyobb aktiválási energiát igénylő reakciók szinte mérhetetlenül lassúak is lehetnek, mert adott hőmérsékleten a molekulák nagyon kis hányada éri el ezt a nagyobb aktiválási energiát.



46. ábra. Hőmérséklet hatása gázmolekulák kinetikus energiaeloszlására

(A függőleges vonalnál nagyobb energia jelenti az aktiválási energiánál nagyobb energiával rendelkező részecskék számát.)

Az Arrhenius-féle egyenlet linearizált formájának iránytangenséből az aktiválási energia kiszámítható:

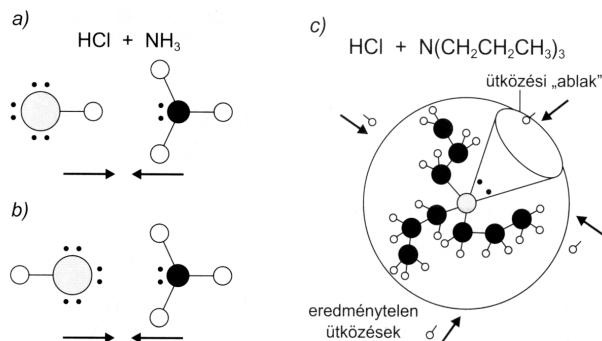
$$\lg \alpha = - \frac{E_a}{2,303 \cdot R}.$$

Hogy az ütközés kémiai átalakulással járjon, ahhoz az aktiválási energián kívül **a molekulák megfelelő térbeli orientációja is szükséges**. Ez különösen nagyméretű részecskék esetében jelentős. A sósav és az ammóniagáz reakcióját kismértékben befolyásolja a térbeli orientáció vagy sztérikus faktor. Az aktivált molekulák ütközése ugyanis csak akkor eredményes, ha az ammóniamolekula nitrogénatomja a sósavmolekula hidrogénatomja felőli részével ütközik. Ha az ammónia hidrogénjeit egy vagy több alkilcsoporttal helyettesítjük, akkor **a sztérikus faktor szerepe még jelentősebbé válik**. A tri-n-propil-amin sósavval történő reakciója esetében a nagyméretű szubsztituensek viszonylag kis helyet hagynak a sósav számára, ezért jelentősen csökken az eredményes ütközések lehetősége. Az ütközési elmélet értelmezi az Arrhenius-féle egyenletekben szereplő tényezőket. Az Arrhenius-konstans a másodpercenkénti ütközések száma és a sztérikus

faktor szorzatával adható meg, az aktiválási energia és a reakciósebesség hőmérsékletfüggése pedig az Arrhenius-féle egyenlet hatványkitevőjében szerepel.

12.8.2. Az átmeneti állapot elmélete

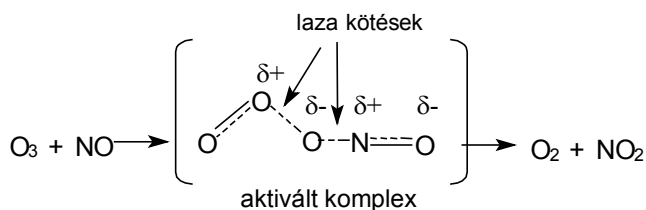
Az ütközési elmélet nem magyarázza az aktiválási energia szerepét. Az átmeneti állapot elmélete szükségessé teszi az ütköző aktivált molekulák megfelelő térbeli orientációját, melynek következtében a reagáló részecskékből termékek jönnek létre. Ezen elmélet szerint olyan **aktivált komplex képződik, mely energiában gazdag, és amelyben bizonyos kötések lazítottak**. A kémiai kötések gyengülése a rezgési energiává átalakult aktiválási energia révén valósul meg. Az aktivált komplexben a kötések átrendeződnek, **az energiában gazdag állapot új kötések kialakítását teszi lehetővé**, melynek következtében energia szabadul fel és termékek képződnek (47. ábra).



47. ábra. A sztérikus faktor szerepe a sósav reakciójában ammóniával, illetve tri-n-propil-aminnal.

[Eredményes ütközés (a), eredménytelen ütközés (b) és az ütközési ablak (c) szerepe]

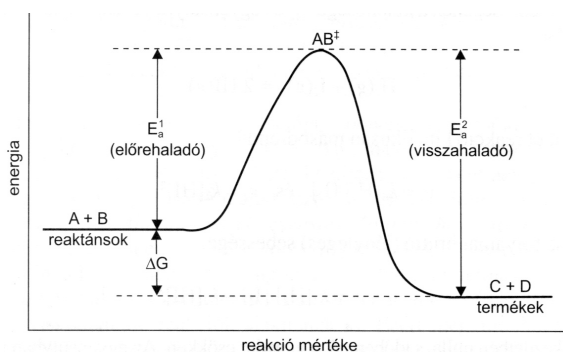
A nagyon rövid élettartamú aktivált komplex kimutatása, szerkezetének meghatározása csak igen kevés reakció esetében lehetséges. Ennek ellenére feltételezhetjük annak általános előfordulását. Az ózon és a nitrogén-monoxid ütközése során pl. az aktiválási energia rezgési energiává alakulva gyengíti az oxigének közötti kötést az ózonban, előkészítve az egyik oxigénatom leszakadását. Ugyanakkor az elektronsűrűség a nitrogén felé tolódik el, melynek során részleges kötés alakul ki az ózon egyik oxigénatomja és a nitrogén között. Közben lazul a nitrogén-monoxidban lévő N—O kötés is; az aktivált komplex felbomlik és létrejönnek a termékek (48. ábra).



48. ábra. Az ózon és a nitrogén-monoxid reakciójában keletkező aktivált komplex szerkezete

12.8.3. Kémiai reakciók energiaváltozása

A termodinamikában megismertek alapján **csak a szabadentalpia csökkenésével ($\Delta G < 0$) járó reakciók mennek végbe spontán**. Az aktiválási elmélet értelmében viszont csak a kellő mennyiségű aktiválási energiával rendelkező molekulák alakulnak át. Ehhez a reakcióképes állapothoz, az aktivált komplex kialakításához, először energiát kell befektetni (E_a), majd a reakció lejátszódásakor az E_a felszabadul, és a szabadentalpia is csökken (49. ábra).



49. ábra. Aktiválási energia szerepe a kémiai reakciók lejátszódásában

(E_a^1 az előrehaladó, E_a^2 a visszahaladó folyamat aktiválási energiája;

AB^{\ddagger} az aktivált komplex, ΔG a szabadentalpia-változás)

A reakciósebesség és a termodinamikai törvények összekapcsolásával válik egyértelművé **a termodinamikai spontaneitás és a reakciókinetikai végbemenetel közötti összefüggés**. Az exergonikus folyamatok spontán játszódnak le, de sebességük akkor válik mérhetővé, ha az aktiválási energia az adott hőmérsékleten kicsi. Az aktiválási energia nagysága tehát a reakció végbemenetelének gátja annak ellenére, hogy a befektetett E_a újra felszabadul és a reaktánsok számára újra felhasználhatóvá válik. **A túl nagy aktiválási energia a termodinamikailag**

spontán lejátszódó folyamatokat is lehetetlenné teszi. A szén-monoxid oxidációja pl. exergonikus folyamat, de az aktiválási energiája szobahőmérsékleten olyan nagy, hogy az oxidáció nem megy végbe. Magasabb hőmérsékleten elegendő energia áll rendelkezésre, ezért a termodinamikailag spontán folyamat reakciókinetikailag kellő sebességgel játszódik le:



12.9. Több elemi lépésből álló reakciók

A bruttó folyamatokat leíró sztöchiometriai egyenletek nem adnak felvilágosítást az egymás melletti és utáni reakciólépésekről. **Az összetett reakciók több elemi lépésből állnak**, amelyek önállóan, de nem egymástól függetlenül játszódnak le. Az összetett reakciók legegyszerűbb képviselői az egyensúlyra vezető folyamatok. Gyakoriak a konszekutív vagy sorozatreakciók, valamint az egyidejűleg lejátszódó párhuzamos reakciók.

12.9.1. Egyensúlyra vezető reakciók

Az egyensúlyra vezető reakciók során a termékek visszaalakulhatnak kiindulási anyagokká; a folyamat tényleges sebessége a két ellentétes irányú folyamat sebességének a különbsége. Egyensúlyra vezető folyamat pl. a hidrogén-jodid képződése:



melynek során mindkét reakció kinetikusan másodrendű:

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad \text{és} \quad v_2 = k_2 [\text{HI}]^2.$$

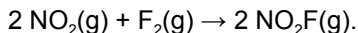
A folyamat tényleges sebessége:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] - k_2 [\text{HI}]^2.$$

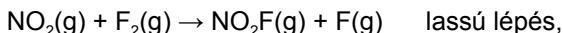
A v_2 kezdetben 0, folyamatosan nő, a v_1 pedig csökken. Egyensúlyi helyzetben $v_1 = v_2$ ekkor a bruttó folyamat ($v = 0$) gyakorlatilag megáll. Elvileg minden reakció megfordítható, reverzibilis. A folyamat egyirányúsítását segíti elő a termék eltávolítása vagy a nagy entalpiaváltozás.

A nitrogén-dioxid és a fluorgáz reakciója csak látszólag játszódik le egyetlen lépésben; bár a bruttó reakcióegyenlet alapján úgy tűnik, mintha a reakció

lejátszódásának előfeltétele trimolekuláris ütközés lenne, azaz két NO_2 - és egy F_2 -molekula ütköznék, aminek nagyon csekély a valószínűsége:



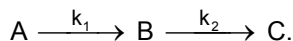
A felderített reakciómechanizmus alapján a folyamat tulajdonképpen két elemi reakcióban, bimolekulás ütközésekkel játszódik le:



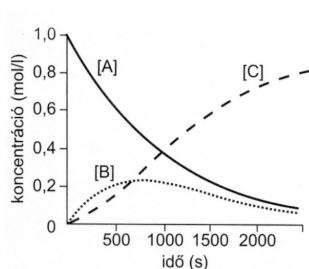
Az elemi reakciók közül a második sokkal gyorsabb ($k_2 \gg k_1$), ezért a folyamat bruttó sebességét a lassú, az első elemi reakció sebessége határozza meg. Általánosságban mindig a legkisebb sebességi állandójú elemi reakció határozza meg az egész folyamat sebességét.

12.9.2. Konszekutív vagy sorozatreakciók

A sorozatreakciókban a termékek újabb reakcióba lépnek önmagukkal vagy más anyagokkal, és új termékek keletkeznek. Konszekutív pl. az alábbi általános átalakulás:



Az egyes lépések ebben az esetben kinetikusan elsőrendűek, ezért sebességi egyenletekkel pontosan megadható a kiindulási anyag (A), a köztitermék (B) és a végtermék (C) koncentrációja, tetszés szerinti időpillanatban. A kiindulási anyag (A) koncentrációja exponenciálisan csökken, a köztitermék (B) koncentrációja gyorsan nő, majd egy maximum elérése után lassan csökken (50. ábra). Megfelelő k_1/k_2 arány mellett B koncentrációja viszonylag hosszabb időn át állandó maradhat. Ezt a viszonylag állandó köztitermék-koncentrációt egy egyensúlyi állapot hozza létre; időegység alatt ugyanannyi B molekula keletkezik, mint amennyi elbomlik. Ez az állapot mindaddig fennáll, amíg a kiindulási anyag (A) koncentrációja kellően nagy. Ez a közel egyensúlyi állapot alapvetően különbözik a valódi egyensúlytól, amit az oda- és visszaalakuló reakciók alakítanak ki, ezért megkülönböztetésül a köztitermékek közel egyensúlyi állapotát stacionárius vagy steady-state állapotnak, míg viszonylag állandó koncentrációját stacionárius vagy steady-state koncentrációnak hívjuk. A végtermék (C) koncentrációja kezdetben igen lassan nő, mivel az $\text{A} \rightarrow \text{B}$ átalakulás a sebességmeghatározó lépés, majd a C képződési sebessége növekszik. Ilyen sorozatreakciónak tekinthető a legtöbb biokémiai átalakulás az élő szervezetben.



50. ábra. A koncentrációk változása sorozatreakciókban

Sorozatreakció például a biokémiában a glikolízis, melynek során a glikogénből glükóz(1)-foszfáton keresztül glükóz(6)-foszfát, fruktóz(1,6)-difoszfát, majd glicerín, a másik ágon pedig piroszőlősavon keresztül tejsav, ill. etil-alkohol keletkezik.

Konszekutív reakcióknak tekinthető a citrátkör vagy más néven a trikarbonsav ciklus is, melynek során az acetilcsoport szene szén-dioxiddá oxidálódik, a hidrogének pedig hidrogénszállító koenzimekre tevődnek át. Konszekutív reakció ezen kívül pl. a zsírsavak b-oxidációja, melynek során a hosszú szénláncokból acetilcsoportok hasadnak le, amelyek aztán az acetil-CoA segítségével belépnek a citrátkörbe.

A fentiekben említett sorozatreakciók mechanizmusát használja fel a Michaelis–Menten-elmélet az enzimkinetikában. Alapvető különbség azonban az, hogy a Michaelis–Menten-elmélet az első lépést reverzibilisnek tekinti:



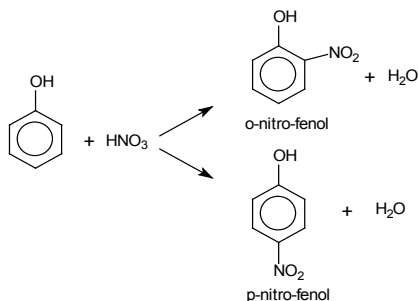
mely reakcióban E az enzim, S a szubsztrát és P a termék. Az ES közttermék aktívált enzim-szubsztrát komplexnek felel meg, melynek koncentrációja a steady-state állapotnak köszönhetően állandó.

12.9.3. Párhuzamos reakciók

Ugyanaz az anyagféleség ugyanabban a reakcióközegben különböző kémiai reakcióban vehet részt. Ezekben az esetekben párhuzamos vagy szimultán reakcióról beszélünk. A párhuzamos reakciók nagyon gyakoriak a szerves kémiában. Jellemző példa erre a fenol nitrálása, amikor párhuzamos reakcióban orto- és para-nitrofenol képződik (51. ábra).

A párhuzamos reakciók sebessége igen eltérő lehet egymástól. A nagy sebességgel lejátszódó folyamatot főreakciónak, a többit pedig mellékreakciónak nevezzük. A reakciókörülmények megváltoztatásával a párhuzamos reakciók sebességi viszonyai megváltoztathatók, azaz a főreakció mellékreakciójává, a mellékreakció főreakciójává léphet elő. A biológiai rendszerekben is számos párhuzamos reakció játszódik le. A glikolízis példájánál maradv a fruktóz(1,6)-difoszfátból dihidroxi-acetonfoszfát vagy glicerinaldehid-3-foszfát is keletkezhet. Az utolsó

lépések egyikében a piroszűlősavból keletkezhet tejsav, vagy keletkezhet belőle pl. acetaldehid is.

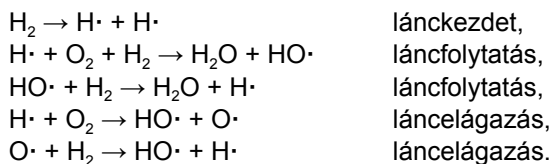


51. ábra. Az orto- és para-nitro-fenol képződése

Az oxálacetát a biokémiai folyamatok során beléphet a citrátciklusba, a glükoneogenezis folyamatába és egyéb szintézisekben is részt vehet. A többféle átalakulásra képes metabolitok párhuzamos reakcióinak módosítása sokféle mechanizmussal történhet attól függően, hogy milyen a szimultán reakciókat katalizáló enzimek aktivitása. A különböző reakciók egymástól sokszor igen eltérő sebességgel mennek végbe. Hasonló párhuzamos reakciók mennek végbe a több szubsztráttal rendelkező enzimek szimultán reakciói során is. Ezeket a reakciókat a biokémia részletesen tárgyalja.

12.9.4. Láncreakciók

Sok olyan kémiai folyamat van, amelyek sebessége lényegesen nagyobb, mint amit az aktiválási energia alapján várnánk. Az égések és robbanások csak bonyolult sebességi egyenletekkel írhatók le, melyek kinetikus rendje rendszerint nem egész szám. Reakciómechanizmusuk bonyolult, sok elemi lépésből állnak; ezek az úgynevezett láncreakciók. A láncreakciók kialakulásának elsődleges feltétele, hogy a kezdeti reakció során olyan termékek jöjjenek létre, melyek igen kicsiny aktiválási energiával további reakciókra képesek. Ezen további reakciók során a termék újraképződik, a kis aktiválási energiájú lépések fennmaradnak. A láncreakció addig folytatódik, amíg a láncreakcióra képes termékek újratermelődnek; amikor ezek eltűnnek a rendszerből, a láncreakció leáll. A durranógáz robbanásának reakcióját az alábbiak szemléltetik:



A láncreakciót a hidrogénatomok képződése vezeti be, a láncfolytatásban a gyökök ($\text{H}\cdot$ és $\text{HO}\cdot$) újratermelődnek. A reakcióban láncelágazás is bekövetkezik, kettő-kettő gyök kialakulásával. A láncreakció befejeződése, letörése során gyökök nem képződnek.

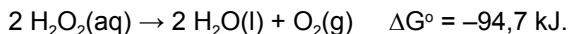


12.10. Katalízis

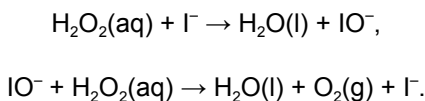
A katalizátorok a kémiai reakciók sebességét meggyorsítják. A katalizátorok megváltoztatják a reakció mechanizmusát, új reakciókat nyitnak meg, miközben csak átmenetileg vesznek részt a reakcióban, valamely kiindulási anyaggal kisebb aktiválási energiájú átmeneti komplexet alkotva. A katalizátor csak a termodinamikailag végbemehető folyamatok sebességét gyorsítja, nem befolyásolja azonban az egyensúlyi állapotot; az előrehaladó és visszahaladó reakciók sebességét azonos módon fokozza. A katalizátor jelenléte tehát csökkentve az aktiválási energiát új reakcióutat nyit meg, mindkét irányba fokozza a kémiai reakciók sebességét, de nem befolyásolja a folyamat szabadentalpia-változását és egyensúlyi állapotját.

12.10.1. Homogén katalízis

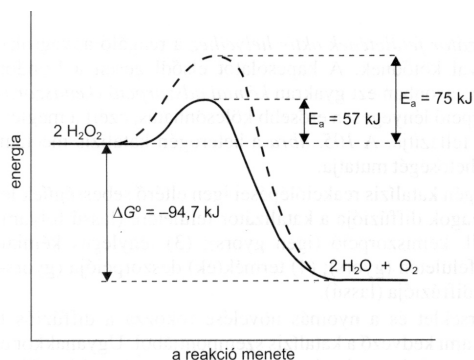
Homogén katalízisre példa a hidrogén-peroxid bomlása, melynek során a reagáló anyagok azonos fázisban vannak, és amely szobahőmérsékleten lassú folyamat:



A bomlás sebességét jodidionok jelenléte fokozza. A katalízis eredményeként a folyamat aktiválási energiája jelentősen csökken (52. ábra). A katalizált reakció mechanizmusa az alábbi:



A katalízis során a jodidionok részt vesznek a folyamatban, a reakció második lépésében azonban újraképződnek, így mennyiségük gyakorlatilag nem változik. A katalizáló hatás – egy meglehetősen szűk tartományban – arányos a katalizátor koncentrációjával.



52. ábra. A hidrogén-peroxid bomlása nem katalizált (szaggatott görbe) és jodidionokkal katalizált (folyamatos, vastag görbe) reakcióban

12.10.2. Heterogén katalízis

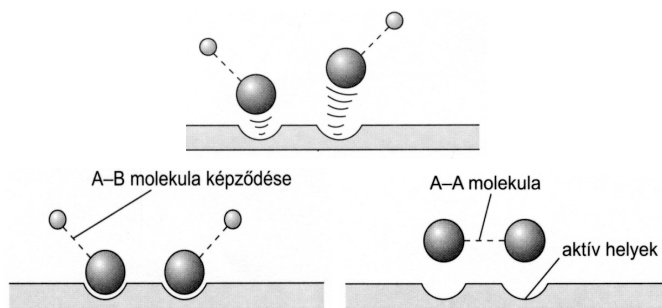
Heterogén katalízis során a katalizátor és a katalizált reakcióban részt vevő anyagok más fázisban vannak. Jelentősek a szilárd halmazállapotú katalizátorok, melyek működése gyorsítja a gáz- és folyadékfázisban lévő anyag átalakulását. A katalizátor anyagi minősége, a különböző kísérleti körülmények jelentősen befolyásolhatják a képződő termékek minőségét. A katalizátorok szinte irányítják a kémiai folyamatokat, mert ugyanabból a kiindulási elegyből más és más termékek képződését segítik elő. A katalizátorok irányító hatását a szén-monoxid és a hidrogén reakciójában a 31. táblázatban lévő összeállítás mutatja.

31. táblázat. A katalizátor irányító hatása a szén-monoxid és a hidrogén reakciójában

Katalizátor	Körülmények	Termékek
Ni	100–200 °C, 0,1–1 MPa	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$	400 °C, 50 MPa	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Co/ThO_2	190 °C, 0,1–2 MPa	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
Ru	200 °C, 20 MPa	Nagy molekulatömegű szén-hidrogének + H_2O
ThO_2	400 °C, 20 MPa	Elágazó láncú szénhidrogének + H_2O

A táblázatból látható, hogy a katalizátor és a reakciókörülmények megváltoztatásával a szén-monoxidból és a hidrogénből egészen eltérő összetételű és molekulatömegű termékek képződhetnek. A katalizátor felületén lévő aktív helyhez a reagáló anyagok adszorpcióval kötődnek. A kapcsolatot elsősorban a gyenge kölcsönhatások hozzák létre, amelyek végül is adszorpciót eredményeznek. A kémiai adszorpció vagy kemisorpció a London-féle erőknél lényegesen

erősebb kölcsönhatás, ezért itt a reaktánsokban lévő kémiai kötések fellazulnak (53. ábra). A heterogén katalízis lépései, ill. azok sebessége igen eltérő lehet. A reagáló anyagok diffúziója a katalizátor felületére általában lassú folyamat, az adszorpció vagy kemisorpció igen gyors, és ugyancsak gyors a tényleges kémiai reakció a katalizátor felületén. A termékek deszorpciója lehet gyors is, míg a termékek diffúziója lassú.



53. ábra. A heterogén katalízis mechanizmusa az $A-A + 2 B \rightarrow 2 A-B$ reakcióban

A hőmérséklet és a nyomás növelése megnöveli a diffúziós folyamatok sebességét, ami a katalízis szempontjából kedvező. Ugyanakkor nagymértékben befolyásolja az adszorpciót és a deszorpció folyamatot.

(A szilárd katalizátor aktív helyeihez kötődő $A-A$ molekula kovalens kötései fellazulnak, a katalizátor felületén $A-B$ molekulák képződnek, majd a termék deszorpciójával a katalizátor regenerálódik.)

E két paraméter kísérleti tapasztalatokkal alátámasztott optimális megválasztása alakítja ki a katalizált reakció optimális körülményeit. Idegen anyagok jelentősen módosíthatják a heterogén katalizátorok aktív helyeit. Rendkívül kis koncentrációban képesek a katalizátor hatékonyságát megszüntetni vagy jelentősen csökkenteni. Az ilyen anyagokat katalizátormérgeknek vagy inhibitoroknak nevezzük. Hatásuk abból áll, hogy a katalizátorral úgy lépnek reakcióba, hogy a katalizátor működése lecsökken vagy megszűnik. Az aktivátorok fokozzák a katalizátor hatékonyságát oly módon, hogy a katalizátor felületén rászorítanak, amelyek gyakran azonosak az aktív helyekkel.

Heterogén katalizátorok vannak a gépjárművek kipufogórendszerében, melyek a környezetre rendkívül káros szén-monoxid és nitrogén-monoxid gázokat ártalmatlan szén-dioxiddá, ill. nitrogéngázzá alakítják át. A különböző üzemanyagok ólomtartalma rendkívül erős katalizátorméreg, ezért a katalizátoros gépkocsikhoz csak ólommentes benzin használható.

Az élő szervezet katalizátorai, az enzimek is sok esetben heterogén katalízist valósítanak meg. E biokatalizátorok esetén lényeges különbség az, hogy elsősorban

csak egy reakciót képesek katalizálni; aktív helyük főleg a szubsztrát megkötését teszi lehetővé. A reakció aktiválási energiáját rendkívüli mértékben csökkentik. A hidrogén-peroxid spontán bomlásakor pl. az $E_a = 75$ kJ, jodidion katalízis esetén $E_a = 57$ kJ, heterogén katalízis során platina alkalmazásakor $E_a = 49$ kJ, kataláz enzim jelenlétében pedig $E_a = 23$ kJ. Az enzim működését itt is módosíthatják aktivátorok, ill. inhibitorok. Az enzimreakciók működését, valamint az aktivátorok, ill. inhibitorok hatását a biokémia megfelelő fejezetei tárgyalják.

13. fejezet

Elektrokémia

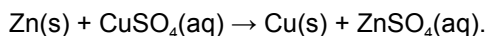
Az elektrokémia a kémiai reakciók által előidézett elektromos jelenségekkel és az elektromos áram hatására bekövetkező kémiai változásokkal foglalkozik.

13.1. Redoxifolyamatok

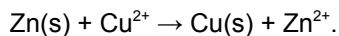
Az oxidációs-redukciós vagy más néven redoxireakciók a legfontosabb kémiai reakciók közé tartoznak. Ilyen reakciók például a fosszilis tüzelőanyagok elégetése, az elektromos áram tárolása akkumulátorokban, de ilyen pl. az energiatermelés vagy -felhasználás érdekében lejátszódó kémiai reakciók legtöbbje az élő szervezetben vagy a tápanyagok felhasználása a sejtekben. A redoxireakciók közös ismertetőjele, hogy elektronfelvétellel és elektronleadással járnak, melynek során megváltozik a részt vevő kémiai elemek oxidációs száma.

13.1.1. Oxidáció és redukció

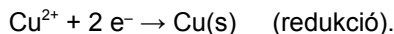
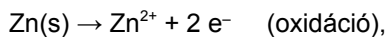
Ha elvégezzük azt a klasszikus kísérletet, melynek során a réz(II)-szulfátot tartalmazó oldatba cinklemez helyezzünk, akkor a cink lassan feloldódik, és az oldatból fémréz válik ki. Ennek során a Cu^{2+} -tartalmú vizes oldatra jellemző kék szín eltűnik:



Az ionegyenletből a folyamat lényege jobban kitűnik:



A fenti redoxifolyamat két részreakcióra bontható fel:



Az elvégzett kísérlet tanulságait általánosítva a redoxireakciókra az alábbi megállapításokat tehetjük:

- az oxidáció és a redukció mindig együtt játszódik le, tehát az oxidációs folyamatokat mindig kíséri a redukció is, és így a redukcióval egy időben mindig oxidáció is végbemegy,
- a redoxireakciókban végbemenő elektronátmenet során mindig megváltozik a részecskék töltése.

A töltésváltozás tulajdonképpen elektronok leadása vagy felvétele.

Oxidáció minden olyan reakció, amelyben egy atom, ion vagy molekula elektront ad le, redukció pedig az, amikor elektront vesz fel. Az elektront leadó anyagokat elektrondonoroknak, az elektront felvevő anyagokat elektronakceptoroknak nevezzük. Az elektrondonor a redoxireakciókban oxidálódik, ezért redukálószer, az elektronakceptor a redoxifolyamatokban redukálódik, ezért oxidálószer. A redukáló- vagy oxidálóképesség a reakciópartnertől is függ, tehát ilyen értelemben viszonylagos.

13.1.2. Az oxidációs szám

Az oxidációs szám az atomok oxidációs állapotának jellemzésére alkalmas előjeles egész szám, amely megadja, hogy valamely atom az adott vegyületbe jutás során hány elektront adott le (pozitív előjel, oxidáció) vagy vett fel (negatív előjel, redukció) akár teljes mértékben (ionképződés), akár részlegesen (heteronukleáris kovalens kötés). Az oxidációs szám számolásához az alábbiakat kell figyelembe venni:

- Az elemek oxidációs száma mindig 0, függetlenül attól, hogy a molekulát hány atom építi fel (O_2 , P_4 , S_8 , H_2 , Cl_2 , Ar).
- Egyszerű vagy egyatomos ionok oxidációs száma azonos az ion töltésével, az alumíniumion (Al^{3+}) oxidációs száma +3, a kloridioné (Cl^-) –1, káliumioné (K^+) +1, alkáliföldfémek ionjai mindig +2 oxidációs állapotúak.
- Az oxigén oxidációs állapota vegyületeiben –2, kivéve a peroxidokban, ahol –1, a hidrogén oxidációs száma mindig +1, kivéve a hidridekben, ahol –1.
- A molekulán belül az egyes atomok oxidációs számának algebrai összege egyenlő a molekula töltésével.

Így pl. a nátrium-kloridban az oxidációs számok összege 0, míg a szulfát-ionban –2:

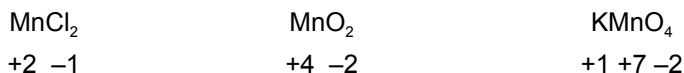


Azt, hogy egy atom oxidációs száma negatív vagy pozitív előjelű, az elektronegativitás-különbség határozza meg. Az elektronegatívabb atom oxidációs száma lesz a negatív, és a kevésbé negatívabbé a pozitív. Az ammónia esetében pl. a nitrogén oxidációs száma –3, mivel elektronegativitása nagyobb, mint a

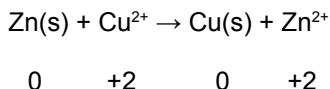
hidrogéné. A nitrogén-fluorid (NF₃) esetében viszont a nitrogén oxidációs száma +3, mivel a fluor az elektronegatívabb atom. A fluor oxidációs száma mindig –1, mivel elektronegativitása az elemek között a legnagyobb:



Egy elem oxidációs száma változhat attól függően, hogy milyen vegyületet alkot. A mangán oxidációs száma a mangán-kloridban +2, a mangán-dioxidban +4, a kálium-permanganátban pedig +7:

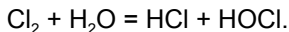


Az oxidációs számot alkalmazva a redoxireakciókra megállapíthatjuk, hogy az oxidációs szám értéke oxidációban nő, redukcióban pedig csökken. A cink- és a réz(II)-ionok reakciójában a cink oxidációs száma 0-ról +2-re nő, tehát oxidálódik, a réz(II)-ionok oxidációs száma +2-ről 0-ra csökken, tehát redukálódik:

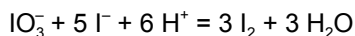


A vegyületekben lévő atomok maximális oxidációs száma az esetek többségében megegyezik az elem periódusos rendszerbeli oszlopának számával. A szén maximális oxidációs száma +4, a nitrogéné és a foszforé +5, a kéné +6, a klóré +7. Kivételt képez pl. az oxigén, melynek elektronegativitása olyan nagy, hogy oxidációs száma nem lehet pozitív. A minimális oxidációs szám azon elektronok számával egyenlő, amelyek leadásával nemesgáz-konfiguráció alakul ki. A klór minimális oxidációs száma –1, a kéné –2, a nitrogéné és a foszforé –3, a széné pedig –4. A periódusos rendszer azonos oszlopaiban lévő elemek maximális és minimális oxidációs száma tehát néhány kivételtől eltekintve egyenlő.

Egy redoxifolyamatban **diszproporcionálódás** következik be akkor, ha az adott oxidációs számú elem atomjainak egyik része oxidálódik, a másik része pedig redukálódik. A nulla oxidációs számú klór vízzel reagálva részben –1, részben +1 oxidációs számúvá (HCl, ill. HOCl) válik:



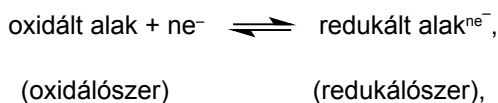
Színproporcionálódás során valamely elem két különböző fokú oxidációs számú atomjai egyenlő oxidációs számúvá válnak. Ez következik be akkor, amikor a jodátionok (+5 oxidációs számú jód) reakciója a jodidionokkal (−1 oxidációs számú jód) elemi jódot (0 oxidációs szám) eredményez.



13.1.3. Redoxirendszerek

A redoxireakciókban ionok és elemek is részt vehetnek.

A szén oxidációja során $[\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})]$ a szén oxidálódik, az oxigén redukálódik. Az oxidációs-redukciós reakciókat általános alakban felírva az alábbi egyenletet kapjuk:



ami egyesíti az oxidációs-redukciós folyamatokat. Ismerve a reakciókban részt vevő anyagok tulajdonságait, a reakció végtermékét előre meg tudjuk mondani.

A redoxireakció, azaz az elektronátadás irányát meg lehet állapítani a reakció szabadentalpia-változásából, ill. az elektródpotenciálból.

13.2. Az elektrokémia alapjai

Az elektrokémia legegyszerűbb jelensége az elektromosság vezetése folyadék és szilárd halmazállapotban. A fémek (elsőfajú vezetők) a delokalizált elektronok segítségével vezetik az elektromos áramot, az ionvezetők (másodfajú vezetők) pozitív és negatív töltésű ionok segítségével vezetik az elektromos áramot, és a vezetésben mindkét ion részt vesz. Az ionvezetők sók és bázisok oldatai, oldatai, valamint savak oldatai. Az elektromosság sem a fémek, sem az ionvezetők esetében nem jár kémiai változással. Az elektródokon azonban kémiai változás következik be, ahol az elektrolit fémvezetővel érintkezik.

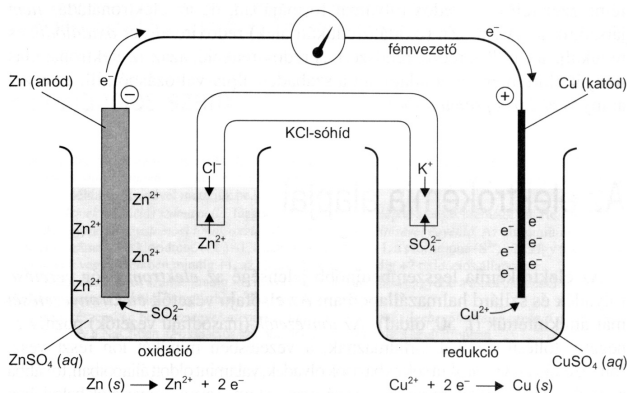
13.2.1. Galvánelemek

Amikor cinklemez merítünk réz(II)-ionok oldatába, a cinklemezen réz válik ki, a Cu^{2+} közvetlenül a cinktől veszi át az elektronokat, miközben a cink Zn^{2+} -ok formájában oldatba megy. A folyamat szabadentalpia-csökkenéssel jár, mivel önként lejátszódik. Ez az elektronátmenet felhasználható elektromos energiatermelésre, ha az oxidációt és a redukciót sikerül térben elválasztani egymástól.

A cink-réz galvánelem celláiban a cink oxidációja és a réz(II)-ion redukciója egymástól elkülönül. A cinklemez saját ionját tartalmazó sóoldatba (ZnSO_4) merül, a réz(II)-iont tartalmazó oldatba (CuSO_4) pedig rézlemez merül. Ezek a galvánelem két elektródja. Ha a két elektródot fémes vezetővel összekötjük, és a két elektródfolyadék között közvetlenül is galvanikus kapcsolatot létesítünk (KCl-os sóhíd), $I > 0$ intenzitású áram indul meg a rendszerben (54. ábra). Az ezt kiváltó elektródfolyamatok a következők:



Az így működő galvánelem elektródjai közti potenciálkülönbség (kapocsfeszültség) a kémiai folyamat előrehaladtával folyamatosan csökken, miközben a kémiai energia átalakul elektromos energiává. Ez a folyamat megszűnik, amikor a rendszer termodinamikai egyensúlyba kerül, vagyis amikor az áramintenzitás nullává válik. Az ebben az esetben mérhető kapocsfeszültséget – vagyis az egyensúlyi elektródpotenciálok különbségét – elektromotoros erőnek nevezzük.



54. ábra. A cink-réz galvánelem

Az előzőekben tárgyalt galvánelemet Daniell-féle elemnek is szokták nevezni. Hasonló galvánelem egyéb fém elektródok alkalmazásával is összeállítható. Az első galvánelemet Volta készítette 1800 körül, ezért a galvánelem helyett Volta-féle elemet is mondhatunk. (Galvani, aki a híres békacomb-kísérleteket végezte, szintén olasz volt.) A galvánelem elnevezés jobbára csak a magyar nyelvű szakirodalomban terjedt el, míg angol nyelvterületen a Volta-féle elem elnevezést használják.

13.2.2. Elektródok

13.2.2.1. Fémeelektródok

A galvánelemben a redoxirendszereket képviselő cellákat hívjuk elektródoknak. A galvánelemek leírására gyakran alkalmazzák a rövidített jelöléseket, melynek során a részt vevő anyagokat képlettel, a fázishatárt függőleges vonallal, míg a sóhidat kettős függőleges vonallal jelölik. Bal oldalon jelölik az anódot (oxidáció), jobb oldalon pedig a katódot (redukció). A jelölésnél utalnak a koncentrációra, gázok esetében a gáz nyomására:

anód | anód elektrolit || katód elektrolit | katód.

Az elektródok legegyszerűbb típusai a fémeelektródok, amelyeknél a fém saját ionjait tartalmazó sóoldatba merül (55. ábra). Ilyen pl. a cink–cink-szulfát elektród,



általánosságban felírva:



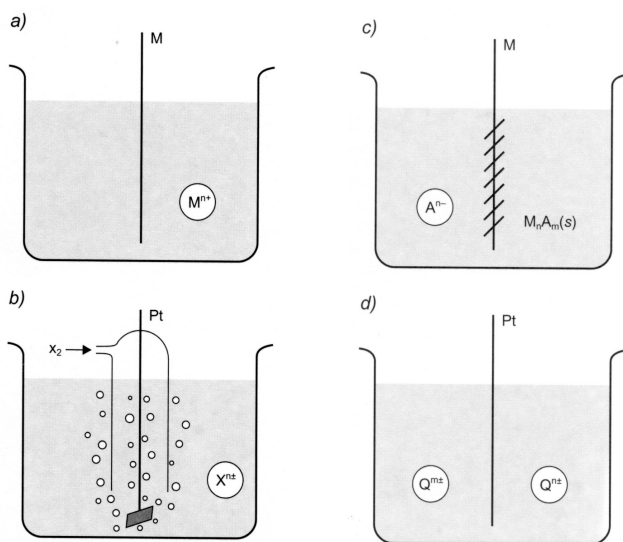
Az elektródon lejátszódó félcella-reakció reverzibilis, azaz az oxidáció és a redukció egyaránt lejátszódhat attól függően, hogy miből áll a galvánelem másik elektródja:



Amint láttuk, a $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ elektród esetén a cinkelektród anódként viselkedik.

13.2.2.2. Gázelektródok (hidrogénelektród)

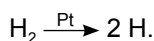
A gázelektródok elvi szempontból csak abban különböznek a fémeelektródoktól, hogy bennük az elemi állapotú anyag nem szilárd, hanem gázhalmazállapotú. Ez utóbbi átbuborékol a neki megfelelő ionokat tartalmazó folyadékon. Pl. hidrogén-elektród esetén hidrogéngázt vezetünk keresztül sósavoldaton. A gázelektródoknak gyakorlati szempontból fontos része egy indifferens anyagból (Pt, Au stb.) készült ún. vezető elektród is, melynek felületén az elektronátadás lejátszódik. Így végső soron potenciálkülönbség (elektródpotenciál) alakul ki az indifferens fém és az oldat között. A lehetséges gázelektródok közül elvi szempontból a hidrogénelektródnak, pontosabban a standard hidrogénelektródnak van kitüntetett szerepe.



55. ábra. Az elektródok típusai

(Az a) fémelektrodnál az M a fém, az M^{n+} az elektrolitban lévő fémkation; a b) gázelektrodnál az X_2 gáz oxidációval vagy redukcióval $X^{n\pm}$ -ionná alakul; a c) fém–csapadék elektródban a vonalkázott rész jelöli az M_nA_m oldhatatlan csapadékot, az A^{n-} pedig az elektrolitban lévő aniont; a d) redoxielektrodban a Q-ion töltése megváltozik.)

A hidrogénelektród tartozékaként szereplő platinaelektród annyiban nem indifferent, hogy rajta a molekuláris hidrogén adszorbeálódik, ezzel összefüggésben heterogén katalízis lép fel, s a hidrogén atomos állapotúvá válik:



Ennek azért van nagy jelentősége, mert csak a hidrogénatomok képesek elektronleadásra, a hidrogénmolekulák nem. Miután a hidrogén így módon elektrokémiailag aktív állapotba jutott, sor kerül a tulajdonképpeni elektródfolyamatra:



A hidrogénelektród rövid jelölése (celladiagramja) 0,1 MPa nyomású hidrogénre és az 1 mol/dm³ hidrogéniont tartalmazó oldatra a következő:



13.2.2.3. Fém–csapadék elektródok

Fém–csapadék elektródok oldata a fém kis oldhatósági szorzatú sóját (M_nA_m) tartalmazza. Az elektrolit áramvezetésének segítésére a só anionjának koncentrációját megnövelik. Működésük eltér a megfelelő fémelektródétól. Az ezüst–ezüst-klorid esetében pl. $[Ag|AgCl(s)|Cl^- (1 M)]$ az alábbi reakció játszódik le:



Ezeket a fém–csapadék elektródokat másodfajú elektródoknak is hívjuk; működésük közben az elektrolit ionkoncentrációja állandó, mivel az ionszorzatnak megfelelően az ionok a csapadékból folyamatosan pótlódnak, ill. a fémionfelesleg a só anionjával csapadék formájában folyamatosan kiválik. Az elektródpotenciált a részt vevő anyagok koncentrációi határozzák meg, ezért a másodfajú elektródok potenciálja igen állandó.

Az elsőfajú elektródokban a koncentráció működés közben állandóan változik, ezért a potenciáljuk is folyamatosan változik. Elsőfajú elektródok a fém, a gáz és a redoxielektrodok.

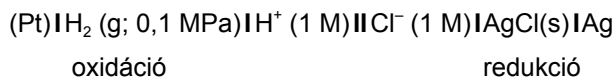
13.2.2.4. A galvánelemek jelölése

A galvánelemek jelölése a Daniell-féle elem esetében az alábbi:

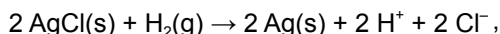


mely jelölés nem rögzíti az elektrolitok koncentrációját.

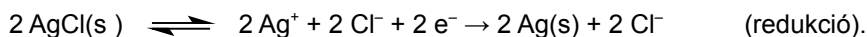
A hidrogénelektrodból és fém–csapadék elektrodból ($Ag-AgCl$) álló galvánelemben pontosan megadjuk az elektrolitok koncentrációját és a gáz nyomását:



Az elektronátmenetet biztosító kémiai reakció az alábbi:



mely két félcella-reakcióból áll:



13.2.3. Elektródpotenciál

Ha egy fém olyan oldatba merül, amelyben a saját ionjainak szabadentalpiája kisebb, mint a fémben, akkor a fémből ionok mennek az oldatba, feltéve, ha van a környezetben megfelelő reakciópartner, mely a fém által leadott elektront felveszi. Amennyiben a fémnek (Zn) nincs megfelelő reakciópartnere (Cu^{2+}), akkor a folyamat csak igen kis mértékben megy végbe, mert a fém (Zn) felületén visszamaradt elektronok vonzani fogják az oldatba igyekvő fémionokat (Zn^{2+}), és így megakadályozzák a további oxidációt. Ebben az esetben a fém töltése az oldathoz képest negatív lesz. A fém és az oldat között elektromos feszültség, potenciálkülönbség alakul ki.

Abban az esetben viszont, ha egy fém olyan oldatba merül, amelyben saját ionjainak szabadentalpiája nagyobb, mint a fém szabadentalpiája, akkor a fémionok kiválnak a fémfelületre, feltéve, ha a környezetben van megfelelő reakciópartner, ami a semlegesítődéshez szükséges elektronokat biztosítja. Amennyiben a fémionnak (Cu^{2+}) nincs reakciópartnere (Zn), akkor a folyamat csak igen lassan megy végbe. A fémen kiváló fémionok ugyanis a semlegesítődéshez szükséges elektronokat magából a fémből veszik el, miáltal a fémnek fölöslegben lévő pozitív töltései taszítani fogják a kiválni akaró ionokat (Cu^{2+}), és egyben megakadályozzák a további redukciót. Ebben az esetben a fém az oldathoz képest pozitív töltésű lesz. A fém és az oldat között itt is létrejön elektromos feszültség, potenciálkülönbség.

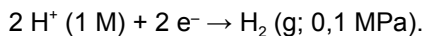
A bármely fém|fémion fázishatárán kialakuló feszültséget, ill. más néven potenciálkülönbséget az illető fém|fémion elektródpotenciáljának hívjuk. Az elektródpotenciál nagysága az adott hőmérsékleten függ a fém fajtájától és az oldat koncentrációjától. Azonos koncentrációk esetén az elektródpotenciál nagysága csak az anyagi minőségtől függ. Egységnyi fémion-koncentráció (1 M ZnSO_4 , 1 M CuSO_4) esetén a $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ és a $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ elektródot a cink, ill. réz normálelektrodjának nevezzük, potenciáljukat pedig 0 °C-on és 0,1 MPa nyomáson normál potenciálnak, 25 °C-on és 0,1 MPa nyomáson pedig standardpotenciálnak hívjuk.

Az elektródpotenciálok abszolút értékei nem mérhetők, azok különbségei azonban, megfelelő galvánelem létrehozása esetén, igen. A galvánelem elektromotoros ereje (E_{el}) a katód- és az anódpotenciál különbségeként ($\Delta\epsilon$) is megadható:

$$E_{\text{el}} = \Delta\epsilon = \epsilon_{\text{red, katód}} - \epsilon_{\text{ox, anód}}.$$

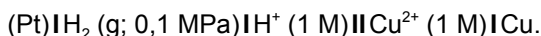
Az elektród abszolút potenciálját azonban nem lehet megmérni. Mindig csak a két elektród közötti potenciálkülönbség mérhető, ezért az elektródpotenciál összehasonlító (relatív) értékének meghatározására vonatkoztatási alapra, standard elektródra van szükség. Elektródpotenciál alatt éppen ezért az adott elektródból és egy vonatkoztatási pontnak elfogadott elektródból álló galvánelem elektromotoros erejét értjük. A vonatkoztatási alap, nemzetközi megállapodás

szerint, a standard hidrogénelektrod, melyhez az összes többi elektrod potenciálját viszonyítjuk. A standard hidrogénelektrod esetében 0,1 MPa nyomású hidrogéngáz buborékol át 25 °C-os 1 M sósavoldaton, melybe platinakorommal bevont platinaelektrod merül. Standard elektrodpotenciálja definíciószerűen 0, $\varepsilon^\circ = 0,00$ V. A standard hidrogénelektrodon végbemenő reakció az alábbi:



Az elektrodpotenciál meghatározásához most már csak össze kell állítani a kérdéses elektrodból és a standard hidrogénelektrodból álló galvánelemet, és meg kell mérni annak elektromotoros erejét, mely egyenlő lesz az adott elektrod elektrodpotenciáljával.

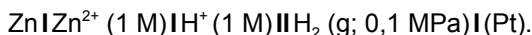
A 32. táblázatban a leggyakrabban használatos standard redukciós elektrod-potenciálokat soroltuk fel 25 °C-on. Az elektrodreakciók (vagy félcella-reakciók) pozitív előjele azt mutatja, hogy ezeken az elektrodokon redukció játszódik le, ha a standard hidrogénelektroddal galvánelemet alkotnak. A potenciálkülönbség a táblázatból egyszerűen számítható. Így pl. a $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ elektrodból és a standard hidrogénelektrodból álló galvánelem elektromos ereje 0,337 V.



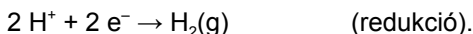
A két félcella-reakcióból megállapítható, hogy a standard rézelektrod redukálódik, ezért elektrodpotenciálja $\varepsilon^\circ = 0,337$ V.



A standard hidrogénelektrodból és a standard cinkelektrodból álló galvánelem celladiagramja:



Az önként végbemenő reakciókban a cink oxidálódik, ezért a standard redukciós potenciál negatív előjelű, $-0,763$ V.



A negatív előjel arra utal, hogy ezeken az elektrodokon nem játszódik le spontán redukció, ha a hidrogénelektroddal galvánelemet alkotnak.

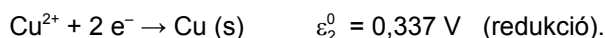
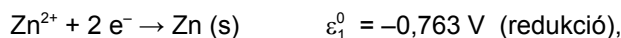
32. táblázat. Standard redukciós elektródpotenciálok 25 °C-on

Elektródfolyamat (redukció)	ε° (volt)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li (s)}$	-3,045
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K (s)}$	-2,925
$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ba (s)}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca (s)}$	-2,866
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na (s)}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg (s)}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al (s)}$	-1,662
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn (s)}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr (s)}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe (s)}$	-0,440
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni (s)}$	-0,250
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb (s)}$	-0,126
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$	0,000
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag (s)} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$	0,337
$\text{I}_2 \text{ (s)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,536
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg (l)}$	0,788
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag (s)}$	0,799
$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd (s)}$	0,987
$\text{Br}_2 \text{ (l)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,065
$\text{Br}_2 \text{ (aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,087
$\frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$	1,225
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O (l)}$	1,330
$\text{Cl}_2 \text{ (g)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,360
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au (s)}$	1,498
$\text{MnO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O (l)}$	1,510
$\text{F}_2 \text{ (g)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	2,870

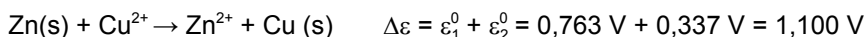
A 32. táblázat reakcióegyenletei oxidált reaktánsokat és azok redukált formáit tartalmazza. A legnegatívabb elektródpotenciálú reaktánsok (Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Zn^{2+}) nagyon gyenge oxidálószer, ugyanakkor termékeik (Li , Ba , Na , Zn) igen erős redukálószer. Pozitív elektródpotenciálú reaktánsok (Ag^+ , Pd^{2+} , Cl_2 , F_2) a legerősebb oxidálószer, míg ezek termékei (Ag , Pd , Cl^- , F^-) a leggyengébb redukálószer. Két elektródreakció összekapcsolásával létrejött galvánelemben

a spontán redoxireakció iránya is megállapítható. A két redukálószer közül a negatívabb standard elektródpotenciálú termék oxidálódik, a pozitívabb vagy kevésbé negatív standard elektródpotenciálú reaktáns redukálódik.

A cink–réz galvánelem redoxireakciója és potenciálkülönbsége a 32. táblázat segítségével közvetlenül számítható, amennyiben a galvánelemhez standardállapotú elektródokat használunk:



A galvánelemben a negatívabb standard-elektrodpotenciálú termék oxidálódik, ezért ε_1^0 előjele pozitív:



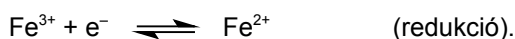
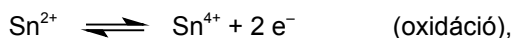
A 32. táblázat nemcsak a fémelektrodok, hanem a gáz és redoxielektrodok standardpotenciálját is tartalmazza, ami a redoxielektrodok esetében a standard redoxipotenciál. A táblázatból látszik, hogy milyen lényeges különbség van a fém-elektrod és a fém–csapadék elektrod standardpotenciáljai között, hisz az ezüst-elektrod ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$) standard elektródpotenciálja 0,799 V, az $\text{AgCl(s)} | \text{Ag}$ fém–csapadék-elektrod standard elektródpotenciálja 0,222 V. A fenti különbségek érthetők, mivel teljesen eltérő elektrodreakcióról van szó. A standard elektródpotenciálok ismeretében érthető, hogy savakban hidrogénfejlődés csak a hidrogénelektrodnál negatívabb potenciájú fémek esetén következik be. A pozitív elektródpotenciálú fémek azért nem oldódnak még erős savakban sem, mert a hidrogéniont nem képesek redukálni. Ezzel szemben az atomos hidrogén redukálja a nála pozitívabb elektródpotenciálú fémek ionjait. A halogének közül a klór oxidálja a bromid- vagy a jodidiont, a legerősebb oxidálószer, a fluor pedig a kloridiont is képes oxidálni.

13.2.4. A redoxielektrodok és redoxipotenciál

Ha ón(II)-klorid oldathoz vas(III)-klorid oldatot adunk, végbemegy az



egyensúlyra vezető redoxifolyamat, ami az alábbi elektronleadás, ill. elektronfelvétel alapján értelmezhető:



Minthogy ez a redoxifolyamat önként megy végbe, megvan a termodinamikai lehetősége annak, hogy a kémiai reakció révén hasznos munkavégzés történjen. Ehhez az kell, hogy egy arra alkalmas galvánelemben a két részfolyamatot térbelileg elválasszuk. Típusát tekintve az ilyen galvánelemeket redoxielemeknek, az abban lévő elektródokat pedig redoxielektrodoknak nevezzük. A redoxielelem celladiagramja:



A redoxielektrodról és a redoxipotenciálról általánosságban az alábbiakat kell tudnunk. Ha valamely



egyensúlyban lévő redoxirendszer oldatába valamilyen indifferens elektród (Pt) merül, ún. redoxielektrod jön létre, amely meghatározott körülmények (T, pH) esetén jól definiált potenciált vesz fel az oldattal szemben. Ez az ún. redoxipotenciál, ami kvantitatíve jellemzi a rendszer redukáló, ill. oxidáló képességét. Két redoxirendszer közül mindig az rendelkezik nagyobb oxidáló képességgel, amelynek nagyobb a redoxipotenciálja. A viszonyítási pont a redoxipotenciálok esetében is a standard hidrogénelektrod potenciálja ($\varepsilon^\circ = 0,00 \text{ V}$).

Termodinamikai megfontolások alapján levezethető a Nernst–Peters-egyenletként ismert összefüggés, mely szerint a redoxipotenciál:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_T^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^b}{[\text{red}]^a},$$

ahol: ε_T° = a redoxi normálpotenciál, amit akkor mérünk, ha az oxidált és a redukált forma koncentrációja a T hőmérsékletű oldatban egyenlő (V),

R = az egyetemes gázállandó,

T = az abszolút hőmérséklet,

n = a redoxifolyamatban részt vevő elektronok száma,

F = a Faraday-féle szám (96487 C/mol),

[ox] és [red] = az oxidált és a redukált forma oldatbeli koncentrációja,

b és a = sztöchiometriai számok.

Ha áttérünk tízes alapú logaritmusra, a Nernst–Peters-egyenlet 298 K hőmérséklet esetén:

$$\varepsilon_{298} = \varepsilon_{298}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]^b}{[\text{red}]^a}.$$

Ha a redukált forma elemi állapotú anyagot, pl. fémet jelent (fémelektrodok), akkor az előbbi egyenlet lényegesen egyszerűbb alakban is felírható (Nernst-egyenlet):

$$\varepsilon_T = \varepsilon_T^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c,$$

illetve:

$$\varepsilon_{298} = \varepsilon_{298}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log c,$$

ahol c az elektródfolyadék koncentrációját jelenti mol/dm³-ben.

13.3. A redoxifolyamatok termodinamikája

A redoxifolyamat termodinamikai hajtóereje a szabadentalpia, melynek csökkenése révén hasznos munkára van lehetőség. Ha a folyamat egy redoxielemben megy végbe, a hasznos munka elektromos munkát jelent. Ennek megfelelően egy standard körülmények között működő redoxielem esetében nyerhető maximális elektromos munka a szabadentalpia-változás (ΔG) mértéke. Hasznos munkavégzés esetén $\Delta G < 0$, a redoxirendszer munkát végez, amit a következő szerint lehet kifejezni:

$$-\Delta G = \Delta \varepsilon \cdot n \cdot F \quad \text{vagy} \quad \Delta G = -\Delta \varepsilon \cdot n \cdot F,$$

ahol: $\Delta \varepsilon$ = az elektródpotenciálok különbsége,

n = a redoxifolyamatban részt vevő elektronok száma,

F = a Faraday-féle szám (96487 C/mol).

Ha a reakcióban részt vevő anyagok standard állapotban vannak, akkor a standard szabadentalpia-változás (ΔG°) arányos a standard elektródpotenciálok különbségével ($\Delta \varepsilon^{\circ}$):

$$\Delta G^{\circ} = -\Delta \varepsilon^{\circ} \cdot n \cdot F.$$

A szabadentalpia-változás és az elektródpotenciálok különbsége közötti összefüggés kémiai folyamatokban az alábbi. Önként lejátszódó folyamatban $\Delta G < 0$, $\Delta \varepsilon > 0$. Egyensúlyban lévő folyamatokban ΔG és $\Delta \varepsilon$ is egyenlő 0-val. Önként le nem játszódó folyamatban $\Delta G > 0$, $\Delta \varepsilon < 0$.

Korábban már beláttuk, hogy standard körülmények között a szabadentalpia-változás a következő összefüggésben van a K egyensúlyi állandóval:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

A két utóbbi egyenlet alapján:

$$-\Delta \varepsilon^\circ \cdot n \cdot F = -RT \cdot \ln K,$$

amiből:

$$\ln K = \frac{nF}{RT} \Delta \varepsilon^\circ.$$

A fentiek szerint tehát ha egy redoxielem elektromotoros erejét standard körülmények között megmérjük, módunk van a vonatkozó redoxifolyamat szabadentalpia-változását és egyensúlyi állandóját kiszámítani.

Ha összeállítunk standard körülmények között egy olyan galvánelemet, melynek csak egyik elektródja redoxielektród, a másik viszont a standard hidrogénelektród, mivel az utóbbi elektródpotenciálja megállapodás szerint nulla, az elem elektromotoros ereje megegyezik a másik elektród által képviselt redoxi-rendszer standard potenciáljával (ε°).

13.4. Redoxifolyamatok az anyagcserében

Több biológiailag fontos reakcióban történik elektronátmenet, melyek szabadentalpia-változása az elektródpotenciál értékeiből számítható. A 33. táblázatban néhány biokémiai reakció pH = 7,00 értéken mért standard elektródpotenciálját tartalmazza (ε°).

A biokémiai reakciók vizes oldatokban és pH = 7 körüli értéken zajlanak le, ezért a standard elektródpotenciált, valamint a szabadentalpia-változást is megkülönböztetjük biokémiai folyamatokra vonatkoztatva az indexbe tett '°-vel.

Az elektródpotenciálok értéke függ a pH-tól, ha a H^+ vagy OH^- is részt vesz a redoxireakcióban. A biokémiai folyamatokban, mivel azok vizes közegben zajlanak le, ez gyakorlatilag mindig így van. Az elektródpotenciál vonatkoztatási alapja ilyenkor is a standard hidrogénelektród, ahol a $[H^+] = 1 \text{ M}$, azaz a pH = 0,0. Ezért a hidrogénelektród potenciálja pH = 7,00 értéken nem 0, hanem a Nernst-egyenletből az alábbiak szerint számítható:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{termék}]}{[\text{reaktáns}]}$$

Az egyenletben $\varepsilon^0 = 0,0$ (a standard hidrogénelektrod potenciálja), $[\text{termék}] = 1$ (a H_2 gáz nyomását bar-ban kell megadni; $0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$), $[\text{reaktáns}] = [\text{H}^+]^2 = [1,00 \cdot 10^{-7}]^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$, ennek megfelelően az egyenletbe történő behelyettesítéssel a következőket kapjuk:

$$\varepsilon = 0,00 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{10^{-14}} = -0,451 \text{ V}.$$

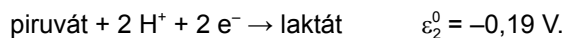
33. táblázat. Standard elektródpotenciálok 25 °C-on és pH = 7,00 értéken

Redoxifolyamat (oxidált + $n\text{e}^- \rightarrow$ redukált)	n	ε^0 (volt)
α -ketoglutarát \rightarrow szukcinát + $\text{CO}_2(\text{g})$	2	-0,67
acetát \rightarrow acetaldehid	2	-0,60
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ (pH = 7,00!)	2	-0,41
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$	2	-0,32
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADPH}$	2	-0,32
acetaldehid \rightarrow etanol	2	-0,20
piruvát \rightarrow laktát	2	-0,19
fumarát \rightarrow szukcinát	2	0,03
dehidroaszkorbát \rightarrow aszkorbát	2	0,08
citokrom- c_1 (Fe^{3+}) \rightarrow citokrom- c_1 (Fe^{2+})	1	0,22
$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	2	0,81

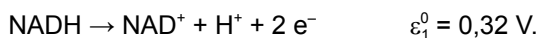
A redoxifolyamat elektródpotenciáljából következtethetünk a két redoxirendszer közötti átmenetre, így pl. a nikotinsavamid-adenin-dinukleotid⁺ (NAD^+) az alábbi reakció szerint köti meg a hidrogént:



A piruvát és a hidrogénion közötti reakció pedig az alábbiak szerint írható fel:



A két folyamat a standard elektródpotenciáloknak köszönhetően úgy kapcsolódik össze, hogy a piruvát redukálódik laktáttá, és a NADH oxidálódik NAD^+ -vá.



A két redoxifolyamat az alábbiak szerint vonható össze:



$$\Delta\varepsilon^{\circ} = \varepsilon_1^{\circ} + \varepsilon_2^{\circ} = 0,32 + (-0,19 \text{ V}) = 0,13 \text{ V},$$

amiből a standard elektródpotenciál-változás a Nernst-egyenlet alapján kiszámítható:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -nF\Delta\varepsilon^{\circ} = -2 \cdot 96487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,13 \text{ V} = \\ &= -25090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -25,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

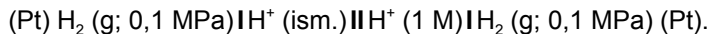
A szabadentalpia-változás előjele negatív, ami azt mutatja, hogy a reakció a felírt irányba önként végbemegy. A fentiekben egy biokémiai reakcióra mutatunk be a standard elektródpotenciál alkalmazását. Itt a redoxifolyamatban részt vevő anyagok egységnyi koncentrációban voltak jelen, mely arányok azonban a valóságban nem fordulnak elő, ezért a Nernst-egyenlet általános alakját kell alkalmaznunk, ha az aktuális elektródpotenciálok értékeit kell számolnunk.

$$\varepsilon' = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{redukált}]}{[\text{oxidált}]}.$$

13.5. Az elektrokémia gyakorlati alkalmazásai

13.5.1. Koncentrációs elemek, pH-mérés

Potenciálkülönbség olyan elektródok között is mérhető, amelyek csak az elektrolit koncentrációjában különböznek. Azokat a galvánelemeket, amelyek két elektródja azonos minőségű, az elektrolitok koncentrációja viszont eltérő, koncentrációs elemeknek hívjuk. Ilyen koncentrációs elem készíthető pl. hidrogén-elektrodból, ha az elektrolit hidrogénion-koncentrációja különböző. A pH és a koncentrációs elem potenciálkülönbsége közötti összefüggés feltárásához készítünk egy olyan galvánelemet, ahol a standard hidrogénelektroddhoz kapcsoljuk az ismeretlen hidrogénion-koncentrációjú oldatból álló hidrogénelektrodot:



A fenti összeállításnál az alábbi redoxifolyamat játszódik le:



A redoxifolyamat lehetőséget teremt a hidrogénion-koncentráció mérésére. A hidrogénelektrod potenciálját a Nernst-egyenlethől 25 °C-on az alábbiak szerint lehet számolni:

$$\varepsilon_1 = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1} \quad (\text{az ismeretlen oldatra}),$$

$$\varepsilon_2 = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1^2}{1} = 0 \quad (\text{a standard hidrogénelektrodra}).$$

A két hidrogénelektrodból álló galvánelem potenciálkülönbsége az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1} = 0,0592 \text{ pH}, \quad \text{mivel } -\log [\text{H}^+] = \text{pH}.$$

Az egyenlet pH-ra történő átrendezése után az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\text{pH} = \frac{\Delta\varepsilon}{0,0592},$$

ami megmutatja, hogy a pH egyenesen arányos a koncentrációs elem potenciálkülönbségével, tehát az ismeretlen hidrogénion-koncentrációjú oldatból készített hidrogénelektrod potenciáljával. A fentiekben ismertetett koncentrációs elem összeállításával a pH-mérés potenciálkülönbség-mérésre redukálódik. A gyakorlatban az ilyen összeállítású pH-mérők a nehézkesen kezelhető hidrogénelektrodok miatt nem terjedtek el. Helyettük az ismeretlen $[\text{H}^+]$ meghatározására üvegelektrodokat használnak, melyek potenciálját fém-csapadék elektródra mint referenciaelektrodra vonatkoztatják.

Az üvegelektrod egy vékony falú üvegmembrán, melynek belsejében állandó koncentrációjú hidrogéniont tartalmazó oldat, hígított sósav van. Ismeretlen hidrogénion-koncentrációjú oldatba mártva az üvegelektrodot, a membrán belső és külső felszíne között potenciálkülönbség alakul ki. Az üvegelektrod egyensúlyi elektródpotenciálja az oldat pH-jával arányos. 25 °C-on:

$$\varepsilon_{\text{üveg}} = \text{konstans} + 0,0592 \text{ pH}.$$

Az egyenletben szereplő konstans az üvegelektrod minőségétől függő állandó. Ezt a potenciált egy ún. másodfajú elektróddal szemben mérik. A másodfajú elektród potenciálja a pH-tól független, így az üvegelektrodot és a másodfajú elektródot tartalmazó galvánelem elektromotoros erejének változásai tulajdonképpen az üvegelektrod potenciálváltozásait tükrözik.

A másodfajú elektródok tipikus példája az $\text{Ag}|\text{AgCl (s)}|\text{Cl}^-$ (1 M)-elektród. Ez egy ezüstklorid csapadékkal érintkező KCl-oldatból és az oldatba merülő ezüstelektrodból vagy lemezből áll. Az oldat természetesen ezüstionokat is tartalmaz a csapadék oldhatóságának megfelelő koncentrációban. A szóban forgó rendszer ezüstelektrodjának elektródpotenciálja:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log[\text{Ag}^+].$$

Az oldat ezüstion-koncentrációját azonban a kloridion-koncentráció határozza meg, mivel ezek szorzata az AgCl-csapadék oldhatósági szorzatát jelenti:

$$L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-],$$

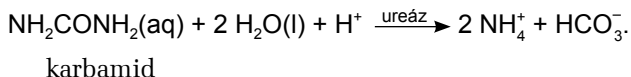
ahol L az oldhatósági szorzat (25 °C-on $L \cong 10^{-10}$). Ha ezt az előző egyenletbe behelyettesítjük,

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \log \left[\frac{L}{[\text{Cl}^-]} \right] = \varepsilon_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \log L - 0,059 \log[\text{Cl}^-].$$

Mivel mind az $\varepsilon_{\text{Ag}}^0$, mind az L konstans, az elektród egyensúlyi potenciálja csak a Cl^- -ok koncentrációjának függvénye, az elektród tehát lényegében egy klórelektroddhoz hasonlóan viselkedik. Az adott körülmények között azonban a $[\text{Cl}^-]$ sem változik, tehát az ε is állandó.

13.5.2. Ionszelektív elektródák

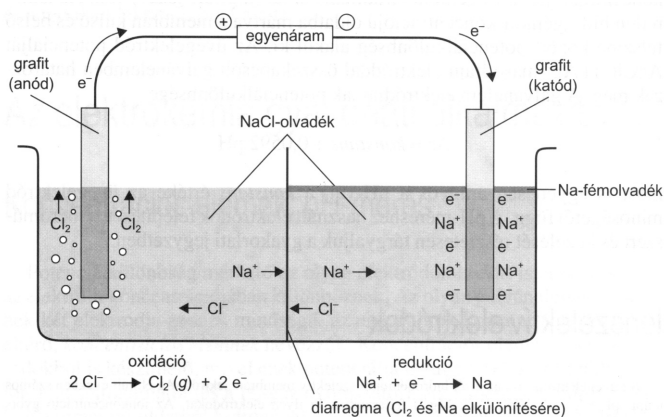
Az első üvegelektrodákat a hidrogénionra szelektív membránok segítségével a pH mérésére fejlesztették ki. Ezt követően nagyon sok ionra (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) fejlesztettek ki ionszelektív elektródokat, melyek alkalmasak az ion-koncentráció gyors meghatározására, ezért a gyakorlatban nagymértékben elterjedtek. Az ionszelektív elektródokkal mérhetők olyan töltéssel nem rendelkező vegyületek is, melyek megfelelő kémiai reakcióban, általában enzimek által katalizált folyamatokban, iont szolgáltatnak. Pl. a karbamid meghatározása során ammóniumionok szabadulnak fel ureáz enzim hatására, mely ammóniumionok ammóniumszelektív elektródokkal mérhetők. A reakció az ammóniumionra szelektív elektród membránjában ureáz enzim segítségével megy végbe:



13.5.3. Elektrolízis – elektrokémiai korrózió

Az elektromos áram hatására lejátszódó kémiai reakciókat elektrolízisnek hívjuk. Az elektrolízis során az elektrolizáló cellában lévő elektrolitba, mely lehet oldat vagy olvadék, két elektród merül. Egyenfeszültséget kapcsolva az elektródra, a cellában az elektrolit pozitív és negatív ionjai elmozdulnak; az anódon az anionok oxidációja, a katódon pedig a kationok redukciója játszódik le.

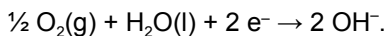
A nátrium-klorid olvadékának elektrolízise során olyan elektródákat kell használni, melyek nem reagálnak az elektrolízis termékeivel, a klórgázzal és a fémnátriummal. A nátrium-klorid elektrolízisének a nátriumionok a negatív töltésű katódon redukálódnak, a kloridionok pedig a pozitív töltésű anódon oxidálódnak (56. ábra). Az elektrolizáló cellákban a redoxireakciók mellett az elektrolízissel semlegesített részecskék az anód és a katód anyagával is reagálhatnak, vagy abban oldódhatnak. Pl. a konyhasó higanykatódos elektrolízise során a ki-vált nátrium a higanyban oldódik, s amalgámot képez.



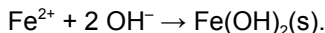
56. ábra. A konyhasó olvadékának elektrolízise

Az elektrolitoldatokban kémiai polarizáció is lejátszódik, melynek következtében az elektrolízis beindításához kellő nagyságú elektromotoros erő, bomláfeszültség szükséges.

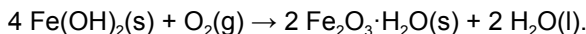
A fémek felületén lejátszódó korrózió elektrokémiai oxidációs folyamat, mely két részreakcióra bontható. Az anódreakcióban a fém oxidációjával fémionok keletkeznek, az elektronok a katódreakcióban használódnak fel, a környezetben található anyagok (O_2 , H^+) redukációjára. A hidrogénionok a vízből, gyenge savakból (H_2CO_3) vagy a savas esőből (H_2SO_3) származnak. A redukcióban hidroxidionok keletkeznek, melyek a fémionokkal egyesülve korróziós terméket képeznek. A vas korróziója során az alábbi folyamat játszódik le:



A vas korróziója a vasatomok oxidációjával indul meg, mellyel egy időben lejátszódik az oxigén redukciója, majd a keletkezett töltéssel rendelkező részecskék az alábbi egyenlet szerint egyesülnek:



Ezt a reakciót azonnal követi a vas(II)-hidroxid csapadék gyors oxidációja, melynek során barna színű vasrozsdá alakul ki:



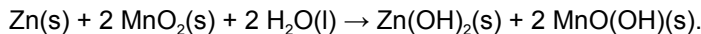
vasrozsdá

A korrózió elleni védekezés sokféle módszeréből kiemelésre érdemes a védőkatódos eljárás, melynek során a földbe süllyesztett acélcsőhöz fémmagnéziumot kötnek. A kialakuló magnézium–vas galvánelemben a magnézium standard elektródpotenciálja a negatívabb, ezért ez fog oxidálódni, ez lesz az anód, megvédeve a vas- vagy acélcsövet a rozsdásodástól.

13.5.4. Elektrokémiai áramforrások

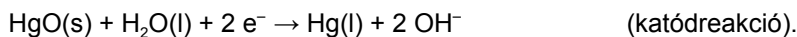
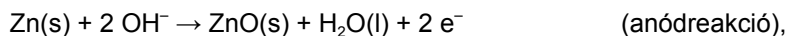
13.5.4.1. Szárazelemek

A Volta által készített cink–réz galvánelem helyett manapság a Leclanché-elemet használjuk. A cink anód ebben az esetben körbeveszi az NH_4Cl – ZnCl_2 elektrolit gélét, és az ebbe merülő C– MnO_2 katódon játszódik le a mangán(IV)-oxid redukciója az alábbi egyenlet szerint:



A telep feszültsége 1,5 V; hátránya, hogy a redoxireakciók használat nélkül is kis sebességgel lejátszódnak, ezért az elem állás közben is lemerül. Részben kiküszöbölik ezt a hátrányt az alkalikus elemek, melyek legelterjedtebb képviselője a lúgos mangán(IV)-oxid–cink cella, melynek feszültsége szintén 1,5 V.

A gomb alakú, miniatűr alkalikus elemekben cink anód és higany-oxid katód van; feszültségük 1,35 V. A redoxifolyamatokban fémhigany képződik, ami veszélyes a környezetre, ezért az újabban terjedő, bár rendkívül drága Ag_2O katód előnyösebb:

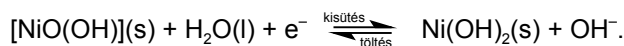


13.5.4.2. Akkumulátorok

Az akkumulátorokban végbemenő redoxireakció reverzibilis, kisütéskor áramot szolgáltatnak, töltéskor pedig ellenkező irányú kémiai reakció játszódik le bennük. Legismertebb képviselőjük a gépkocsikban használatos ólomakkumulátor, melynek anódja ólomból, katódja pedig ólom-dioxidból készül; elektrolitja pedig a kb. 30%-os kénsavoldat. Az anódon és katódon lejátszódó reverzibilis folyamatok az alábbiak:



Az anódon is és a katódon is kisütéskor oldhatatlan ólom-szulfát-bevonat keletkezik és kénsav használdik fel, miközben mintegy 2 V feszültségű áram termelődik. Az akkumulátor feltöltésekor az elektródreakciók ellentétes irányban játszódnak le. Az ólomakkumulátor hátránya nagy tömege és viszonylag rövid élettartama. A nikkel-kadmium alkalikus akkumulátor élettartama hosszabb, tömege pedig kisebb, mint az ólomakkumulátoré. A töltéskor és kisütéskor lejátszódó kémiai reakció a katódon és az anódon az alábbi:

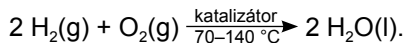


A $[\text{NiO(OH)}]$ a nikkel-oxid és a nikkel-hidroxid keverékét jelöli. Az akkumulátor feszültsége 1,4 V.

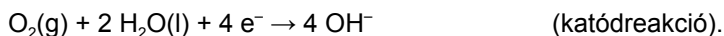
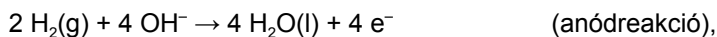
13.5.4.3. Tüzelőanyag-elemek

Mivel a tüzelőanyagokból elektromos energia előállítása közvetett módon, az égéskor felszabaduló hőenergia átalakításával történik, a közvetett előállítás miatt a hatásfok maximálisan 40%. Ha a tüzelőanyagok oxigénnel való reakciója közvetlenül a galvánelemben valósulna meg, akkor a hatásfok elérhetné a 80-90%-ot is. Az ilyen galvánelemben a fosszilis tüzelőanyagok reakciója a levegő oxigénjével az oxigénre közömbös elektródok közvetítésével játszódik le, miközben a termelt elektromos energiát folyamatosan elvezetik.

Megbízhatóan működik már a hidrogén-oxigén tüzelőanyag-cella, melyet széleskörűen alkalmaznak nagy fajlagos teljesítménye miatt pl. az űrhajózásban. A cellareakció a hidrogéngáz égése:



Az oxidáció és redukció térben elkülönítetten, alacsony hőmérsékleten játszódik le az alábbiak szerint:



Meg kell jegyezni azt is, hogy a reakció mellékterméke, a víz, rendkívül hasznos, létfontosságú vegyület az űrhajózásban részt vevőknek.

14. fejezet

Feladatok és megoldások

14.1. Sztöchiometria

1. Egy vegyület 25,3% Ca-ot, 39,9% P-t és 35,5% O-t tartalmaz. Mi a képlete?

$$A_r(\text{Ca}) = 40,08 \quad A_r(\text{P}) = 30,974 \quad A_r(\text{O}) = 15,999$$

Számolja ki az anyagmennyiségeket:

$$n_{\text{Ca}} = \frac{25,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg Ca}}{40,08 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,631 \text{ mol Ca}$$

$$n_{\text{P}} = \frac{39,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg P}}{30,974 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,288 \text{ mol P}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{35,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg O}}{15,999 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,219 \text{ mol O}$$

Osszuk el az anyagmennyiségeket a legkisebb értékkel:

$$1 \text{ mol Ca}, 2 \text{ mol P}, 3,5 \text{ mol O}$$

Szorozzuk meg mindegyiket kettővel, hogy az oxigénnél is egész számot kapjunk. A keresett vegyület képlete: $\text{Ca}_2\text{P}_4\text{O}_7$, kalcium-pirofoszfát.

2. Egy vegyület 3 g-jában 1,4175 g rézből (Cu) és 1,5825 g klórból (Cl) áll. Mi a vegyület képlete?

$$A_r(\text{Cu}) = 63,54 \quad A_r(\text{Cl}) = 35,45$$

Ki kell számolni az adott anyagok móljainak számát:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{1,4175 \cdot 10^{-3} \text{ kg Cu}}{63,54 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0223 \text{ mol Cu}$$

$$n_{\text{Cl}} = \frac{1,5825 \cdot 10^{-3} \text{ kg Cl}}{35,45 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,04464 \text{ mol Cl}$$

Tehát 0,0223 mol Cu és 0,0446 mol Cl képez egymással vegyületet. Ha az anyagmennyiségeket elosztjuk a legkisebb értékkel (0,0223 mol), akkor megkapjuk, hogy 2,0017 mol Cl és 1 mol Cu képez vegyületet egymással. A vegyület képlete tehát: CuCl_2 .

3. Szénből, hidrogénből és kénből álló szerves vegyület elégetésekor 5,28 g szén-dioxidot, 3,24 g vizet és 3,84 g kén-dioxidot kapunk. Mi a vegyület összetétele és képlete?

A vegyület képlete: $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z$

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{5,28}{44} = 0,12 \text{ mol}$$

$$N_{\text{SO}_2} = \frac{3,84}{64} = 0,06 \text{ mol}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3,24}{18} = 0,18 \text{ mol}$$

Tehát $x:y:z = 0,12:(2 \cdot 0,18):0,06 = 2:6:1$

A vegyület képlete tehát: $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$

4. Ismeretlen összetételű szénhidrogén 10,0 grammjának elégetésekor 15,5 g vízgőz keletkezik. Határozzuk meg a szénhidrogén összegképletét, ha a vegyület nitrogéngázra vonatkoztatott relatív sűrűsége 2,07.

A vegyület relatív molekulatömege: $M = 2,07 \cdot 28 = 58$.

$10/58 = 0,172$ mol szénhidrogénből $15,5/18 = 0,86$ mol víz keletkezik, és ebben 1,72 mol hidrogénatom van. 1 mol vegyület tehát 10 mol hidrogénatomot és $(58-10):12 = 4$ mol szenet tartalmaz.

A vegyület képlete tehát: C_4H_{10}

5. Egy szénvegyület relatív molekulatömege 30. Összetétele 40% szén, 53,3% oxigén és 6,7% hidrogén. Mi a szénvegyület összegképlete?

Egy mol vegyület széntartalma:

$30 \cdot 0,40 = 12,0$ g szén, azaz 1 moláris atomtömegű szén.

Egy mol vegyület oxigéntartalma:

$30 \cdot 0,533 = 15,99$ g oxigén, azaz 1 moláris atomtömegű oxigén.

Egy mol vegyület hidrogéntartalma:

$30 \cdot 0,067 = 2,0$ g hidrogén, azaz 2 moláris atomtömegű hidrogén.

A vegyület képlete: CH_2O

6. Egy mól propánt $1,0 \text{ m}^3$ normálállapotú levegőben elégetünk. Mi lesz az égéstermékek térfogatszázalékos összetétele?

A reakcióegyenlet: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 = 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

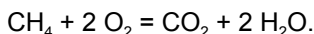
1 m^3 normálállapotú levegőben $210/22,41 = 9,37$ mol oxigén és $790/22,41 = 35,2$ mol nitrogén van. Az égéstermékek tehát: 3 mol CO_2 , 4 mol vízgőz, $9,37 - 5 = 4,37$ mol oxigén és 35,2 mol nitrogén.

A mólok térfogatai alapján az égéstermékek térfogatszázalékos összetétele kiszámítható. Az égéstermékek összetétele: $(35,2 \cdot 100) : 46,57 = 75,6\% \text{ N}_2$, $(4,37 \cdot 100) : 46,57 = 9,4\% \text{ O}_2$, $(4 \cdot 100) : 46,57 = 8,6\% \text{ H}_2\text{O}$ és $(3 \cdot 100) : 46,57 = 6,4\% \text{ CO}_2$.

7. $19,6 \text{ cm}^3$ szén-dioxidból, metánból és nitrogénből álló gázelegyet kálium-hidroxid-oldattal osszerázva $11,5 \text{ cm}^3$ gázunk marad. A maradék gázhoz 30 cm^3 oxigént adunk, majd szikrakísüléssel a gázokat egymással reagáltatjuk. A reakció után a gázelegyet ismét osszerázzuk kálium-hidroxiddal, melynek maradéka $14,4 \text{ cm}^3$ gáz. Számítsuk ki, hány cm^3 szén-dioxidot, metánt és nitrogént tartalmazott az eredeti gázelegy normál körülmények mellett!

A KOH megköti a CO_2 -t. A gázelegy $19,6 - 11,5 = 8,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ -t tartalmazott.

Legyen a metán térfogata: $x \text{ cm}^3$, a nitrogén térfogata pedig $11,5 - x \text{ cm}^3$. Az oxigénnel csak a metán reagál az alábbi reakcióegyenlet szerint:



Tehát $x \text{ cm}^3$ metánnal $2x \text{ cm}^3$ oxigén lép reakcióba. A KOH-s kezelés után marad $14,4 \text{ cm}^3$ gáz, melynek összetétele:

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2: & 11,5 - x \text{ cm}^3 \\ \text{O}_2: & 30 - 2x \text{ cm}^3 \\ \text{összesen:} & 14,4 \text{ cm}^3 \\ (11,5 - x) + (30 - 2x) = 14,4 & \\ x = 9,03 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ és } 11,5 - x = 2,47 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 & \end{array}$$

8. $4,68 \text{ g}$ α -hidroxi-izovajsav butilészter $2,805 \text{ g}$ szenet (C), $0,472 \text{ g}$ hidrogént (H) és $1,403 \text{ g}$ oxigént (O) tartalmaz. Mi a vegyület képlete?

Anyagmennyiségek:

$$n_{\text{C}} = \frac{2,805 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{12,011 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2335 \text{ mol C}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{0,472 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{1,008 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,4683 \text{ mol H}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{1,403 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{15,999 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0877 \text{ mol O}$$

Osztunk a legkisebb anyagmennyiséggel (0,0877 mol).

Az eredmény: $\text{C}_{2,66}\text{H}_{5,34}\text{O}_1$. A törtszámat hárommal való szorzással kiküszöböljük, melynek során a helyes képlet: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$.

14.2. Sűrűség, koncentráció

1. 2 mol NaOH-t oldunk 1500 g H_2O -ban. Hány tömegszázalékos lesz az oldat?

2 M NaOH = 80 g

1580 g oldatban van 80 g oldott anyag

100 g oldatban van 5,06 g oldott anyag

a tömegszázalék tehát 5,06

2. 300 g 15 tömegszázalékos oldathoz mennyi oldott anyag és oldószer szükséges?

100 g oldatban van 15 g oldott anyag

300 g oldatban van 45 g oldott anyag

300 g oldat = 45 g oldott anyag + 255 g oldószer

3. Készítsünk 200 cm^3 12 vegyes%-os oldatot!

200 cm^3 oldatban 24 g oldott anyag van

4. Egy 15 tömegszázalékos 1,2 g/cm^3 sűrűségű oldat hány vegyes%-os?

100 g oldatban van 15 g oldott anyag

$m = 100 \text{ g}, \quad \rho = 1,2 \text{ g}/\text{cm}^3,$

$V = 100/1,2 = 83,3 \text{ cm}^3$

83,3 cm^3 oldatban van

15 g oldott anyag

100 cm^3 oldatban van

18 g oldott anyag

a vegyes% tehát 18

5. 60 g ecetsavat ($M_r = 60$) 50 g vízben oldunk. Az oldat sűrűsége $\rho = 1,017 \text{ g}/\text{cm}^3$ 20 °C-on. Számítsuk ki az ecetsav koncentrációját tömegszázalékban és vegyesszázalékban! Számítsuk ki az ecetsav molaritását, molalitását és móltörtjét!

Az oldat tömege: $60 \text{ g} + 50 \text{ g} = 110 \text{ g}$

$$\text{tömegszázalék} = \frac{\text{oldott anyag tömege}}{\text{oldat tömege}} \cdot 100 = \frac{60\text{g}}{110\text{g}} \cdot 100 = 54,55\%$$

A vegyesszázalék megadásához ki kell számítani az oldat térfogatát:

$$\rho = \frac{\text{oldat tömege}}{\text{oldat térfogata}} = \frac{110\text{ g}}{V}$$

$$V = \frac{110\text{ g}}{\rho} = \frac{110\text{ g}}{1,017\text{ g/cm}^3} = 108,2\text{ cm}^3$$

$$\text{Vegyesszázalék} = \frac{\text{oldott anyag tömege}}{\text{oldat térfogata}} \cdot 100 = \frac{60\text{ g}}{108,2\text{ cm}^3} \cdot 100 = 55,45\%$$

A molaritás megadásához az ecetsav tömegének és molekulatömegének ismeretében kiszámítjuk az ecetsav móljainak a számát (n):

$$n = \frac{60\text{ g}}{M_r} = \frac{60\text{ g}}{60\text{ g/mol}} = 1\text{ mol}$$

$$\text{Molaritás (M)} = \frac{\text{oldott anyag móljainak száma}}{\text{oldat térfogata (dm}^3\text{)}} = \frac{1\text{ mol}}{0,1082\text{ dm}^3} = 9,24\text{ mol/dm}^3 = 9,24\text{ M}$$

$$\text{Molalitás (m)} = \frac{\text{oldott anyag móljainak száma}}{\text{oldószer tömege (kg)}} = \frac{1\text{ mol}}{0,05\text{ kg víz}} = 20\text{ mol/kg oldószer} = 20\text{ m}$$

A móltört számításához az ecetsav móljainak száma ($n_e = 1\text{ mol}$) mellett ki kell számítani az oldószer (víz) móljainak számát (n_v) is.

$$n_v = \frac{\text{víz tömege}}{\text{víz molekulatömege}} = \frac{50\text{ g}}{18\text{ g/mol}} = 2,78\text{ mol}$$

Az ecetsav móltörtjének számolása:

$$X_e = \frac{n_e}{n_e + n_v} = \frac{1\text{ mol}}{1\text{ mol} + 2,78\text{ mol}} = \frac{1\text{ mol}}{3,78\text{ mol}} = 0,265$$

6. Három tonna tömegű, 0,9% kalciumtartalmú takarmányhoz mennyi kalcium-karbonátot kell hozzáadni, hogy 1,6% kalciumtartalmú keveréket kapjunk? ($M_{\text{rCaCO}_3} = 100$, $A_{\text{rCa}} = 40$)

Az eredeti takarmány tömege: 3000 kg

Az eredeti takarmányban lévő Ca: $3000 \cdot 0,009 = 27$ kg

A hozzáadott $\text{CaCO}_3 = x$ kg

A hozzáadott Ca = $40/100 \cdot x$ kg = $0,4 x$ kg

A takarmány tömege a kiegészítés után: $3000 + x$ kg

$$\frac{27 + 0,4 x}{3000 + x} \cdot 100 = 1,6$$

$$2700 + 40 x = 4800 + 1,6 x$$

$$38,4 x = 2100$$

$$x = 54,68 \text{ kg}$$

7. 250 liter 1,031 g/cm³ sűrűségű és 750 kg 1,029 g/cm³ sűrűségű tejet elegyítünk. Mekkora az elegy sűrűsége?

$$V_1 = 250 \text{ dm}^3$$

$$V_2 = 750/1,029 = 728,86 \text{ dm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} \rightarrow m = V \cdot \rho$$

$$\frac{250 \cdot 1,031 + 728,86 \cdot 1,029}{250 + 728,86} = \rho$$

$$\frac{257,75 + 750}{978,86} = 1,0295 \text{ g/dm}^3$$

8. Ismeretlen koncentrációjú NaOH-oldat analízise. Ismeretlen oldatból 10 cm³-t hígít 100 cm³-re, majd ebből 20 cm³-t titrál meg 0,1 mólos sósavval. Fogyás: 17,1 cm³. Hány mólos volt az ismeretlen NaOH-oldat?

1 cm³ 0,1 M HCl-oldat egyenértékű 4,001 mg NaOH-val

17,1 cm³ 0,1 M HCl-oldat $17,1 \cdot 4,001$ mg = 68,4 mg NaOH-val

(1 M NaOH-oldat 1000 cm³-e 40 g NaOH-t tartalmaz)

68,4 mg NaOH van	20 cm ³ oldatban
x mg NaOH van	1000 cm ³ oldatban
$x = 3420 \text{ mg} = 3,42 \text{ g}$	

De az oldatot 10-szeresére hígítottuk, ezért az eredeti oldat 1000 cm^3 -e $34,2 \text{ g}$ NaOH-t tartalmaz. Ez az oldat y mólos, ha viszont 1000 cm^3 oldat 40 g NaOH-t tartalmaz, akkor az 1 mólos.

$$y = \frac{34,2}{40} = 0,855 \text{ mol/dm}^3$$

9. Milyen tömegű hidrogéngáz képződik $6,0 \text{ g}$ Zn és 25 cm^3 6 M HCl helyettesítési reakciójában?

A reakcióegyenlet: $\text{Zn(s)} + 2 \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$

A rendelkezésre álló kiindulási anyagok móljai: ($A_{\text{rZn}} = 65,38$)

$$\frac{6,0 \text{ g Zn}}{65,38 \text{ g/mol}} = 0,092 \text{ mol Zn}$$

$$0,025 \text{ dm}^3 \frac{6 \text{ mol HCl}}{1 \text{ dm}^3} = 0,15 \text{ mol HCl}$$

A reakcióegyenlet alapján 1 mol Zn 2 mol sósavval reagál, tehát $0,092 \text{ mol Zn}$ teljes reakciójához $0,184 \text{ mol HCl}$ -ra lenne szükség. Ezért a $0,15 \text{ mol HCl}$ határozza meg a fejlődő hidrogéngáz mennyiségét:

$$0,15 \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol HCl}} = 0,075 \text{ mol H}_2$$

A $0,075 \text{ mol H}_2$ gáz:

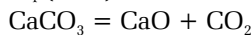
$$0,075 \text{ mol H}_2 \frac{2,02 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 0,15 \text{ g H}_2$$

10. Elméletileg mennyi kalcium-oxid nyerhető 20 kg kalcium-karbonátból?

$$M_r (\text{CaCO}_3) = 100,088$$

$$M_r (\text{CaO}) = 56,079$$

A reakcióegyenlet:



$$100,088 \text{ kg} \quad \rightarrow \quad 56,079 \text{ kg CaO}$$

$$20 \text{ kg} \quad \rightarrow \quad x$$

$$x = \frac{56,079 \cdot 20}{100,088} = 11,206 \text{ kg}$$

11. Hány cm^3 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú Ag_2SO_4 -oldat fog reakcióba lépni 68 cm^3 $0,65 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú FeCl_3 -oldattal, ha sztöchiometriai arány szerint reagálnak?

A reakcióegyenlet: $2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{Ag}_2\text{SO}_4 = 6 \text{AgCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

A vas-klorid mennyiségének kiszámítása:

$$n_{\text{FeCl}_3} = 0,068 \text{ dm}^3 \cdot 0,65 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,0442 \text{ mol}$$

A reakcióegyenletből következik, hogy 1 mol FeCl_3 $3/2$ mol Ag_2SO_4 -al egyenértékű:

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 0,0442 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} = 0,0663 \text{ mol}$$

Az ezüst-szulfát oldat térfogata:

$$V_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \frac{0,0663 \text{ mol}}{0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0,3315 \text{ dm}^3$$

12. 60 cm^3 $0,63 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH -oldat 60 cm^3 $0,21 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_3PO_4 -at semlegesít. Mennyi a keletkezett só tömege? $M_r(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 163,937$.

A reakcióegyenlet: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$

A reakcióegyenlet alapján a keletkezett só anyagmennyisége:

$$n_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,06 \text{ dm}^3 \cdot 0,21 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,0126 \text{ mol}$$

A só tömege:

$$m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = n_{\text{Na}_3\text{PO}_4} \cdot M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,0126 \text{ mol} \cdot 163,937 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,066 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

13. Hány cm^3 $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú kénsavoldat semlegesít 40 cm^3 $0,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH -oldatot?

A reakcióegyenlet: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

A reakcióegyenlet szerint 1 mol NaOH $0,5$ mol H_2SO_4 -at semlegesít.

A reakcióban részt vevő NaOH mennyisége:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,04 \text{ dm}^3$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,024 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,012 \text{ mol}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,012 \text{ mol}}{0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0,08 \text{ dm}^3$$

Tehát 80 cm^3 H_2SO_4 -oldat semlegesíti az adott NaOH -oldatot.

14.3. pH-számolások, gyenge savak és bázisok, oldhatóság

1. Mennyi a 0,02 M H_2SO_4 -oldat pH-ja?

$$[\text{H}^+] = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = -\lg 4 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 4 = 2 - 0,6021 \sim 1,4$$

2. Egy sósavoldat pH-ja 2,7. Hány mólos ez az oldat?

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2,7$$

$$\lg[\text{H}^+] = -2,7 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2,7}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{0,3-3} = 10^{0,3} \cdot 10^{-3} = 1,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

3. Mennyi a 0,3 mólos NaOH -oldat pH-ja?

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,3$$

$$\text{pOH} = -\lg 3 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{pOH} = 1 - \lg 3$$

$$\text{pOH} = 1 - 0,477$$

$$\text{pOH} = 0,53 \rightarrow \text{pH} = 14 - 0,53 = 13,47$$

$$\text{vagy: } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-1}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{3 \cdot 10^{-1}} = 3,3 \cdot 10^{-14}$$

4. Mennyi a 0,01 M HCl -oldat OH^- -koncentrációja?

A sósav erős sav, ezért vizes oldatban 100%-os a disszociáció. A H^+ koncentrációja tehát azonos a sósav-oldat molaritásával, $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$.

A víz ionszorzata segítségével:

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,01} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

5. Mennyi a 0,1 M ecetsav pH-ja, ha a disszociáció% 1,3?

A disszociáció%-ból a H^+ -koncentráció számítható:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,3}{100} [\text{HA}]_{\text{össz}} = 0,013 \cdot 0,1 \text{ M} = 0,0013 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,0013 = 2,89$$

6. Számítsuk ki egy 10^{-7} mólos sósavoldat pH-ját! A víz disszociációjából származó $[\text{H}^+]$ nem hanyagolható el.

A vízből származó $[\text{H}^+] = x$

A vízből származó $[\text{OH}^-] = x$

Az összes hidrogénion-koncentráció $10^{-7} + x$ (A sav miatt a víz $[\text{H}^+]$ -ja viszsza szorolható bizonyos mértékben.)

Tehát:

$$[\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 10^{-14} = [10^{-7} + x] [x] = x^2 + 10^{-7} x$$

$$x^2 + 10^{-7} x - 10^{-14} = 0$$

A másodfokú egyenlet megoldó képletébe ($x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$) behelyettesítve:

$$x = 0,618 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} + x = 10^{-7} + 0,618 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 1,618 \cdot 10^{-7} \text{ grammion/liter } (1 \cdot 10^{-7} \text{ helyett})$$

$$\text{pH} = 6,79$$

Hibás megoldás lesz:

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6,7$$

Ahol a vízből és a savból származó $[\text{H}^+]$: $10^{-7} + 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-7}$ számértékkel van figyelembe véve.

7. Egy egyértékű gyenge sav 0,1 mólos oldatának pH-ja 25 °C-on 2,6. Mennyi a sav disszociációállandója?

$$\text{pH} = 2,6 \rightarrow [\text{H}^+] = \text{num log}(-2,6) = 0,00251 \text{ grammion/liter}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,1 - 0,00251} = \frac{0,00251^2}{0,09749} = 6,46 \cdot 10^{-5}$$

8. Mennyi az 1 mólos NH_4OH -oldat pH-ja, ha az NH_4OH disszociációállandója $K = 1,87 \cdot 10^{-5}$?



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$\text{A disszociált } \text{NH}_4\text{OH} \text{ koncentrációja} = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

A disszociálatlan NH_4OH koncentrációja = bemért $[\text{NH}_4\text{OH}]$ – disszociált $[\text{NH}_4\text{OH}]$

$$1,87 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{1 - [\text{OH}^-]}$$

Az 1 mellett a $[\text{OH}^-]$ igen kicsiny volta miatt elhanyagolható.

$$[\text{OH}^-]^2 = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ grammion/liter}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,87 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{18,7 \cdot 10^{-6}}$$

$$\lg[\text{OH}^-] = -\frac{6}{2} + 1/2 \lg 18,7 = -2,364$$

$$\text{pOH} = 2,364$$

$$\text{pH} = 14 - 2,364 = 11,636$$

9. Mennyi annak az ecetsavoldatnak a pH-ja, amelynek 1 litere 0,1 mol ecetsavat tartalmaz? ($K_s = 1,80 \cdot 10^{-5}$)

Az ecetsav egyensúlyi állandója megadható a disszociációs egyensúlyra:

$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Egyensúlyi állapotban:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x \text{ (az ecetsav koncentrációja 0,1 M)}$$

Behelyettesítve:

$$1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

$$x^2 + (1,80 \cdot 10^{-5})x - 1,80 \cdot 10^{-6} = 0$$

Alkalmazva a másodfokú egyenlet megoldási képletét:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

(a másodfokú egyenlet $ax^2 + bx + c = 0$)

$$x = \frac{-1,80 \cdot 10^{-5} + \sqrt{3,24 \cdot 10^{-10} + 7,2 \cdot 10^{-6}}}{2} = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 0,00133$$

$$\text{és} \quad -\lg [\text{H}^+] = \text{pH} = 2,88$$

Ha a megoldás során x értéket elhanyagoljuk (ami megtehető, mert x lényegesen kisebb 0,1-nél):

$$1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1}, \quad \text{mivel} \quad 0,1 - x \cong 0,1$$

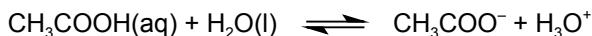
$$x^2 = 1,80 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

A közelítő megoldás jól egyezik a pontosabb számítással.

10. Hány %-ban disszociál az ecetsav olyan vizes oldatban, amelyben 0,1 M ecetsav és 0,2 M HCl van feloldva?

Mivel a HCl teljesen disszociál a vízben, csak az ecetsav disszociációs egyensúlyával kell foglalkozni.



$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (K_s = 1,8 \cdot 10^{-5})$$

Ha egyensúlyban $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$; akkor: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x \cong 0,1$
 $[\text{H}^+] = 0,2 + x \cong 0,2$

(Az ecetsav kismértékű disszociációja miatt x mindkét esetben elhanyagolható.)

$$K_s = \frac{x \cdot 0,2}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 9 \cdot 10^{-6} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Mivel az összes acetátion a disszociációból származik, a disszociáció százaléka:

$$\text{disszociáció}\% = \frac{x}{0,1} \cdot 100 = \frac{9 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100 = 0,009\%$$

(Ha nem volna sósav az oldatban, akkor a 0,1 M ecetsav 1,3%-ban disszociálna. A hozzáadott erős sav lényegesen visszaszorítja az ecetsav disszociációját.)

11. Mennyi a 0,1 M KCN vizes oldatának pH-ja?

(Lúgos kémhatás várható, mivel csak az anion reagál a vízzel.) A KCN oldása során kialakuló egyensúly:



A cianidra mint bázisra jellemző disszociáció állandó (a gyenge sav és erős bázis sójának hidrolízise során a hidrolízis állandó egyenlő a K_v/K_s -értékkel):

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_v}{K_s} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

(A HCN K_s -értéke $6,2 \cdot 10^{-10}$)

Legyen az $[\text{OH}^-] = x$, akkor a hidrolízis során:



Kezdetben:	0,1 M	0	0
Változás:	-x	+x	+x
Egyensúlyban:	0,1 - x	x	x
Behelyettesítve:			

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} \cong \frac{x^2}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

(x a nevezőben elhanyagolható, mert $x < 0,1$)

$$x = [\text{OH}^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,3 \cdot 10^{-3}) = 2,89$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 2,89 = 11,11$$

A KCN vizes oldata tehát valóban lúgos, $\text{pH} = 11,11$

12. Milyen tömény NaOH-oldatnak lesz ugyanolyan a pH-ja, mint az 1,3%-ig disszociált 0,1 mólos ammónium-hidroxidnak ($\alpha = 0,013$)?



0,1 mol 0,1 mol, ha 100 %-os lenne
a disszociáció,

de $\alpha = 0,013$, tehát $0,1 \cdot 0,013 = 0,0013 = [\text{OH}^-]$

$$-\lg [\text{OH}^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \qquad -\lg [0,0013] = \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = 3 - \lg 1,3 = 2,886$$

$$\text{pH} = 14 - 2,886 = 11,11$$

Tehát a NaOH-oldat 0,0013 mólos.

13. Számítsuk ki az 1 mólos NH_4OH -oldat pH-ját!

$$K_{\text{d}_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 1,87 \cdot 10^{-5}$$



$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \rightarrow K_d = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d \cdot c} = \sqrt{1,87 \cdot 10^{-5} \cdot 1}$$

$$\text{pOH} = -\lg \sqrt{1,87 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 2,36$$

$$\text{pH} = 14 - 2,36 = 11,64$$

14. Egy valeriánsav felhasználásával készült 25 °C-os vizes oldatban az oldott anyag 1,50%-a van disszociált állapotban. Mekkora az oldat mólkonzentrációja ($\text{pK}_s = 4,81$)?

$$\alpha \% = 1,5\%$$

$$\text{pK}_s = 4,81$$

$$c = ?$$

$$\alpha = 0,015$$

$$K_s = 10^{-4,81} = 1,5488 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c}} \rightarrow \alpha^2 = \frac{K_s}{c} \rightarrow c = \frac{K_s}{\alpha^2} = \frac{1,5488 \cdot 10^{-5}}{0,015^2} = \frac{1,5488 \cdot 10^{-5}}{2,25 \cdot 10^{-4}} = 0,688 \cdot 10^{-1} = 0,0688$$

mol/dm³

15. Hány százaléka van disszociált állapotban a kaprilsavnak, ha az 25 °C hőmérsékletű vizes oldatban 0,075 mol/dm³ koncentrációban van jelen ($\text{pK}_s = 4,90$)?



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c$$

eredeti koncentráció: c

disszociációfok: α

$$[\text{HA}] = c - \alpha \cdot c = (1 - \alpha) c$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c$$

Ha $\alpha \ll 1 \rightarrow$

$$K_d = \alpha^2 c \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

$$pK_s = 4,90 \rightarrow K_s = 1,26 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,26 \cdot 10^{-5}}{0,075}} = 1,296 \cdot 10^{-2} = 0,01296$$

$$\alpha\% = \alpha \cdot 100 = 0,01296 = 1,296$$

16. Számítsuk ki a benzooesav oldhatóságát $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ -ben, ha telített oldatának pH-ja 2,9! $K_s(\text{benzooesav}) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $M(\text{benzooesav}) = 0,122 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A víz ionszorzata ($K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$) alapján:

$$1.9 = -\log [\text{H}^+], \quad \text{illetve:} \quad [\text{H}^+] = 1,259 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

A benzooesav disszociációja a:



egyenlet szerint történik, melyből látható, hogy $[\text{H}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$. Legyen x a telített oldatban a benzooesav koncentrációja:

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \frac{(1,259 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2}{x - 1,259 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \longrightarrow$$

$$x = \frac{(1,259 \cdot 10^{-3})^2}{6,5 \cdot 10^{-5}} + 1,259 \cdot 10^{-3} = 2,564 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ átszámolása $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ -re:

$$2,564 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,122 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,128 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

17. Az ezüst-szulfát oldhatósági szorzata, $L = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Számítsuk ki oldhatóságát 0,2 M nátrium-szulfát jelenlétében!

Az Ag_2SO_4 moláris oldhatósága x . Az oldás egyensúlya:



$$2x \quad x$$

A Na_2SO_4 jelenléte növeli a szulfátion-koncentrációt, ezért $\text{SO}_4^{2-} = 0,2 + x$

$$L = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2x)^2 (0,2 + x) = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

Mivel L sokkal kisebb, mint $[\text{SO}_4^{2-}]$, ezért annak kifejezéséből x elhagyható:

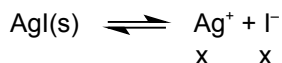
$$L = (2x)^2 (0,2) = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,2}} = 0,0043 \text{ mol/dm}^3 \text{ (ill. } 1,3 \text{ g/dm}^3\text{)}$$

Az Ag_2SO_4 oldhatósága tiszta vízben 5 g/dm^3 , és ezt az értéket a közös ion $1,3 \text{ g/dm}^3$ -re csökkentette.

18. Az ezüst-jodid oldhatósága 25°C -on $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ g/dm}^3$. Számítsuk ki oldhatósági szorzatát! (Az AgI molekula tömege $234,77 \text{ g}$).

Az AgI moláris oldhatósága legyen x



$$L = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = x^2$$

Az oldhatóságból a moláris oldhatóság kiszámolható:

$$x = \frac{2,1 \cdot 10^{-6} \text{ g AgI}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol AgI}}{234,77 \text{ g AgI}} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$L = x^2 = (8,9 \cdot 10^{-9})^2 = 7,9 \cdot 10^{-17}$$

14.4. Pufferek

1. Egy liter vizes oldat $0,25 \text{ mol}$ Na-acetát és $0,35 \text{ mol}$ ecetsav felhasználásával készült. Mekkora az oldat pH-ja? Az ecetsav disszociációs állandója szobahőmérsékleten: $K_s = 1,753 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{só}]}{[\text{sav}]} = 4,7562 + \lg \frac{0,25}{0,35} = 4,6101$$

$$\text{p}K_s = -\lg K_s = 4,7562 \qquad \log \frac{0,25}{0,35} = \log 0,7143 = -0,1461$$

2. Egy nátrium-acetát/ecetsav puffer esetén mind a só, mind a sav bemérési koncentrációja $0,75 \text{ mol/dm}^3$. Mekkora a pH-változás, ha az oldathoz anynyi sósavat adunk, hogy annak koncentrációja az oldatban $0,03 \text{ mol/dm}^3$ lesz ($pK_s = 4,76$)?

$$\text{pH} = pK_s + \lg \frac{[\text{só}]}{[\text{sav}]} = 4,76 + \lg \frac{0,75}{0,75} = 4,76$$

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{0,72}{0,78} = 0,035$$

3. Egy oldat $0,4 \text{ mol}$ ecetsavat és $0,2 \text{ mol}$ nátrium-acetátot tartalmaz. Milyen ionok és milyen koncentrációban vannak jelen az oldatban ($K_s(\text{ecetsav}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?

A nátrium-acetát erős elektrolit, ezért teljes mértékben disszociál. Így $[\text{Na}^+] = 0,2 \text{ mol}$; $[\text{Ac}^-] = 0,2 \text{ mol}$. Az oldatban jelen levő ecetsav disszociációja következtében H^+ -ionok is jelen lesznek az oldatban.

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x(0,2+x)}{0,4-x}$$

A sóból származó Ac^- -ionok az ecetsav disszociációját visszaszorítják, a disszociációfok így várhatóan kicsi lesz, amiből viszont az következik, hogy $0,2$ és $0,4$ mellett x értéke elhanyagolható.

$$K_s = \frac{0,2x}{0,4} = \frac{x}{2}$$

$$x = [\text{H}^+] = 2 K_s = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ugyanennyi lesz az ecetsav disszociációjából származó acetátion koncentrációja is. Ez az érték a sóból származó acetátion-koncentráció mellett elhanyagolható. A feladat megoldása tehát:

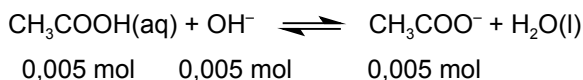
$$[\text{Na}^+] = 0,2 \text{ mol}; \quad [\text{Ac}^-] = 0,2 \text{ mol}; \quad [\text{H}^+] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

4. Milyen mértékben változik meg $1 \text{ liter } 0,1 \text{ M}$ ecetsav – $0,1 \text{ M}$ nátrium-acetát puffer pH-ja $0,005 \text{ mol}$ kálium-hidroxid hozzáadásával? Az ecetsavnál $K_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{pH} = pK_s + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,74 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,74$$

$$(\text{pK}_s = -\log K_s)$$

Az erős bázis hatására lejátszódó reakció:



A mólmennyiségek figyelembevételével változnak a pufferpár koncentrációi:

csökken $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,1 - 0,005) \text{ mol/dm}^3 = 0,095 \text{ mol/dm}^3$

növekszik $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0,1 + 0,005) \text{ mol/dm}^3 = 0,105 \text{ mol/dm}^3$

Behelyettesítve az előző egyenletbe:

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,105}{0,095} = 4,78$$

Tehát 0,005 mol KOH a puffer pH-ját csak 0,04 egységgel növelte. Ehhez hasonlóan 0,005 mol erős sav (pl. sósav) fenti puffer 1 literének pH-ját csak 0,04 egységgel csökkenti.

5. Milyen formiát/hangyasav arány szükséges pH = 3,80 hangyasav-nátrium-formiát pufferoldathoz? A hangyasavnál $K_s = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

A hangyasav disszociációja:



$$K_s = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pK}_s = 3,75$$

Alkalmazva a pufferek pH-jára levezetett egyenletet:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 3,80 - 3,75 = 0,05$$

$$\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1,12$$

A formiát/hangyasav arány 1,12

Pl.: 1 M HCOOH és 1,12 M HCOONa

6. 1 dm³ 9-es pH-jú pufferoldatot kell készíteni 298 K-on. 0,5 dm³ 1 mol · dm⁻³ koncentrációjú NH₄OH-oldatba hány g NH₄Cl-t mérjünk be? $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,05355 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A szükséges mennyiségű NH₄Cl bemérése után olyan pufferelegyünk lesz, melyben a gyenge elektrolit (jelen esetben NH₄OH) disszociációja a jelen levő erős elektrolit (só) miatt visszaszorul.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

A fentiek miatt $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{bázis}]$ és $[\text{NH}_4^+] = [\text{só}]$

$$K_b = \frac{[\text{só}][\text{OH}^-]}{[\text{bázis}]} \rightarrow [\text{só}] = K_b \frac{[\text{bázis}]}{[\text{OH}^-]}$$

Esetünkben pH = 9 miatt $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Mivel 298 K-on $K_v = 1 \cdot 10^{-14} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$, $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, továbbá $[\text{bázis}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

A fenti adatok behelyettesítésével:

$$[\text{só}] = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \frac{0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0,935 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Vagyis a pufferoldatban 0,935 mol · dm⁻³-nek kell az NH₄Cl-koncentrációnak lenni.

$$m = 0,935 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,05355 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,05007 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Vagyis 50,07 g NH₄Cl-ot kell bemérni az adott mennyiségű pufferoldat elkészítéséhez.

14.5. Fagyáspontcsökkenés, forráspont-emelkedés, ozmózisnyomás

1. 1 kg vízben 0,5 mol fruktózt, 0,5 mol glukózt, 0,5 mol maltózt, 0,5 mol laktózt és 0,5 mol szacharózt oldunk. Mennyi lesz a vizes oldat fagyáspontja és forráspontja?

A fagyáspontcsökkenés és forráspont-emelkedés az oldott anyag móljainak számától függ, és független az oldott anyag minőségétől. Ötféle cukrot oldottunk 1 kg oldószerben, azért $5 \cdot 0,5 \text{ mol} = 2,5 \text{ mol}$ az oldott anyag mennyisége, tehát az oldat molalitása $2,5 \text{ mol/kg}$.

A molalitás, valamint a fagyáspontcsökkenés (Δt_f) és forráspont-emelkedés (Δt_b) között vizes oldatban az alábbi összefüggés áll fenn:

$$\Delta t_f = K_f \cdot m = 1,86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol} \cdot 2,5 \text{ mol/kg} = 4,65 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_b = K_b \cdot m = 0,512 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol} \cdot 2,5 \text{ mol/kg} = 1,28 \text{ }^\circ\text{C}$$

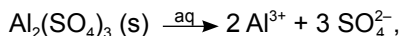
Ahol: $K_f = \frac{\Delta t_f}{m} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ (víz esetén $1,86$), moláris forráspont-emelkedés,

$K_b = \frac{\Delta t_b}{m} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ (víz esetén $0,512$) moláris fagyáspontcsökkenés, arányos-
sági tényezők.

Az oldat fagyáspontja: $t_{fo} = t_{fv} - \Delta t_f = 0 \text{ }^\circ\text{C} - 4,65 \text{ }^\circ\text{C} = -4,65 \text{ }^\circ\text{C}$
az oldat forráspontja: $t_{bo} = t_{bv} + \Delta t_b = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 1,28 \text{ }^\circ\text{C} = 101,28 \text{ }^\circ\text{C}$

2. Mennyi a $0,1 \text{ mol/kg}$ koncentrációjú alumínium-szulfát vizes oldatának fagyáspontja, forráspontja és ozmózisnyomása $27 \text{ }^\circ\text{C}$ -on?

Az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vizes oldatban 5 ionra disszociál:



ezért a részecskék száma az oldatban ötszöröse a szilárd $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ molekuláknak ($i = 5$).

Az oldat fagyáspontja:

$$\Delta t_f = i \cdot m \cdot K_f = 5 \cdot 0,1 \text{ mol/kg} \cdot 1,86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol} = 0,93 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_{fo} = t_{fv} - \Delta t_f = 0 \text{ }^\circ\text{C} - 0,93 \text{ }^\circ\text{C} = -0,93 \text{ }^\circ\text{C}$$

Az oldat forráspontja:

$$\Delta t_b = i \cdot m \cdot K_b = 5 \cdot 0,1 \text{ mol/kg} \cdot 0,52 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol} = 0,26 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_{bo} = t_{bv} + \Delta t_b = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 0,26 \text{ }^\circ\text{C} = 100,26 \text{ }^\circ\text{C}$$

Az oldat ozmózisnyomása (ha az oldat molaritása és molalitása megegyezik):

$$\pi \cdot V = i \cdot m \cdot R \cdot T \quad \rightarrow$$

$$\pi = \frac{i \cdot m \cdot R \cdot T}{V} = \frac{5 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Nm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 1,24 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 1,24 \text{ MPa}$$

(K_f és K_b az 1 kg oldószerben 1 mol anyag által létrehozott fagyáspontcsökkenés vagy forráspont-emelkedés, azaz a molális fagyáspontcsökkenés vagy molális forráspont-emelkedés. A víz esetében $K_f = 1,86\text{ °C} \cdot \text{kg/mol}$; $K_b = 0,512\text{ °C} \cdot \text{kg/mol}$)

3. Egy térfogat glükóz- ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) oldatot három térfogat karbamid- [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] oldattal elegyítünk. Az első oldat ozmotikus nyomása $2,837 \cdot 10^5\text{ Nm}^{-2}$; a másiké $1,418 \cdot 10^5\text{ Nm}^{-2}$. Az oldatok hőmérséklete egyenlő. Mekkora lesz az elegy ozmotikus nyomása?

$$\pi_1 V_1 + \pi_2 V_2 = \pi_3 V_3$$

$$[(2,837 \cdot 10^5\text{ Nm}^{-2}) \cdot 1\text{ m}^3] + [(1,418 \cdot 10^5\text{ Nm}^{-2}) \cdot 3\text{ m}^3] = \pi_3 (1 + 3)\text{ m}^3$$

$$\pi_3 = 1,7727 \cdot 10^5\text{ Nm}^{-2}$$

4. Egy 10 g/dm^3 töménységű oldat ozmózisnyomása 1500 Pa 27 °C -on. Mennyi az oldott anyag molekulatömege?

$$\pi V = n R T = \frac{m}{M_r} R T$$

$$M_r = \frac{m R T}{\pi V} = \frac{10^{-2}\text{ kg} \cdot 8,314\text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300\text{ K}}{1500\text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 10^{-3}\text{ m}^3} = 16,628\text{ kg/mol} = 16628\text{ g/mol}$$

$$(R = 8,314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314\text{ Nm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

5. Mennyi egy nemelektrolit $0,1\text{ M}$ oldatának ozmózisnyomása 0 °C -on?

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow \pi = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = \frac{0,1\text{ mol}}{10^{-3}\text{ m}^3} \cdot 8,314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273\text{ K} = 2,27 \cdot 10^5\text{ Pa} = 0,227\text{ MPa}$$

6. 15 g tiszta szilárd anyagot 85 g vízben oldunk. Az oldat fagyáspontja $-5,02\text{ °C}$. Mennyi az oldott anyag molekulatömege? ($K_f = 1,86\text{ °C} \cdot \text{kg/mol}$).

A fagyáspontcsökkenésből kiszámítható az oldat molalitása:

$$\Delta t_f = K_f \cdot m \rightarrow m = \frac{\Delta t_f}{K_f} = \frac{5,02\text{ °C}}{1,86\text{ °C} \cdot \text{kg/mol}} = 2,70\text{ mol/kg}$$

$$\text{Mivel: } m = \frac{1\text{ kg oldószerben oldott anyag tömege}}{M_r} \frac{\text{g/kg}}{\text{g/mol}}$$

$$M_r = \frac{15\text{ g} / 0,085\text{ kg}}{2,70 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}} = 65,6\text{ g/mol}$$

7. 4,068 g anyagot vízben oldva 82,3 cm³ oldatot készítünk, melynek ozmotikus nyomása $6,2315 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 295,16 K-on. Mekkora az oldott anyag relatív molekulatömege?

Az ozmózisnyomás mérése főleg az óriásmolekulák relatív molekulatömegének meghatározására alkalmas.

$$\text{A } \pi V = nRT \rightarrow \pi V = \frac{m}{M} RT \text{ egyenletből} \quad M = \frac{mRT}{\pi V}, \quad \text{ebbe behelyettesítve:}$$

$$M = \frac{4,068 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 295,16 \text{ K}}{6,2315 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 82,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3} =$$

(figyelembe véve azt, hogy $\text{J} = \text{N} \cdot \text{m}$)

$$M = 194,65 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_r = 194,65$$

8. 325 g vízben 15 g anyagot feloldva 0,82 K fagyáspontcsökkenést tapasztalunk. Mennyi az oldott anyag relatív molekulatömege?

A moláris tömeg az alábbi összefüggés alapján számolható:

$$\Delta t_f = K_f \cdot m \rightarrow m = \frac{\Delta t_f}{K_f}$$

$$m = \frac{1 \text{ kg oldószerben oldott anyag tömege}}{M_r}$$

Ahol: Δt_f = fagyáspontcsökkenés (°C)

m = molalitás

K_f = moláris fagyáspontcsökkenés (víz esetében 1,86 °C kg/mol)

$$m = \frac{0,82 \text{ °C}}{1,86 \text{ °C} \cdot \text{kg/mol}} = 0,44 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Az 1 kg oldószerben oldott anyag tömege: $(1000/325) \cdot 15 \text{ g} = 46,15 \text{ g}$

$$M_r = \frac{1 \text{ kg oldószerben oldott anyag tömege}}{m} = \frac{46,15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{0,44 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 104,9 \text{ g/mol}$$

9. Mennyi a 0,1 mol/dm³ koncentrációjú NaCl, MgCl₂ és Al₂(SO₄)₃ vizes oldatának ionerőssége?

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots c_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

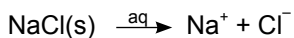
258 ■ 14. Feladatok és megoldások

ahol: I = ionerősség

$c_1, c_2, c_3 \dots c_i$ = az oldatban levő ionok koncentrációja

$z_1^2, z_2^2, z_3^2 \dots z_i^2$ = az ionok töltéseinek négyzete

A NaCl a vízben két ionra disszociál:



Az ionok koncentrációja és töltése:

$$c(\text{Na}^+) = 0,1 \text{ mol/dm}^3; \quad z(\text{Na}^+) = 1$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/dm}^3; \quad z(\text{Cl}^-) = 1$$

A NaCl-oldat ionerőssége:

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$

A MgCl_2 a vízben három ionra disszociál:



Az ionok koncentrációja és töltése:

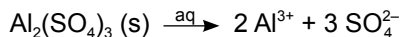
$$c(\text{Mg}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3; \quad z(\text{Mg}^{2+}) = 2$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0,2 \text{ mol/dm}^3; \quad z(\text{Cl}^-) = 1$$

A MgCl_2 -oldat ionerőssége:

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,3$$

Az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vízben 5 ionra disszociál:



Az ionok koncentrációja és töltése:

$$c(\text{Al}^{3+}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3; \quad z(\text{Al}^{3+}) = 3$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,3 \text{ mol/dm}^3; \quad z(\text{SO}_4^{2-}) = 2$$

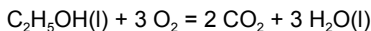
Az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -oldat ionerőssége:

$$I = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 3^2 + 0,3 \cdot 2^2) = 1,5$$

14.6. Termokémia – termodinamika

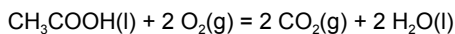
1. Mekkora a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ folyamat reakcióhője, ha az etilalkohol égéshője: $1366,494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, az ecetsavé: $870,272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, az etil-acetáté: $2253,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ és a szén-dioxid képződéshője: $393,475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a víz képződéshője pedig: $286,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

A megadott égés-, ill. képződéshőkből kiszámíthatjuk a reaktánsok, ill. a termékek képződéshőjét és a Hess-tétel értelmében a reakcióhőt:



$$\Delta H_1 = -1366,494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})} &= 2 (-393,475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 (-286,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1366,494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= -278,576 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\Delta H_2 = -870,272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})} &= 2 (-393,475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 (-286,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-870,272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= -488,758 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



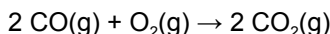
$$\Delta H_3 = -2253,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l})} &= 4 (-393,475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 4 (-286,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-2253,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= -464,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= (-464,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-286,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-278,576 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-488,758 \text{ kJ} \cdot \\ &\quad \text{mol}^{-1}) = \\ &= 16,314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. Számítsuk ki a szén-monoxid és az oxigén közti reakció reakcióhőjét, ha ismerjük a képződéshőt!

A reakció:



$$\Delta H (\text{CO}) = -110,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

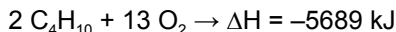
$$\Delta H (\text{CO}_2) = -393,475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A fenti reakció reakcióhője:

$$\Delta H = 2 \Delta H (\text{CO}_2) - 2 \Delta H (\text{CO}) = 2 (-393,475) - 2 (-110,52)$$

$$\Delta H = -565,910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. A bután oxidációja az alábbi egyenlettel írható le: $2 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{(g)} + 13 \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow 8 \text{ CO}_2\text{(g)} + 10 \text{ H}_2\text{O}$, $\Delta H = -5689 \text{ kJ}$. Mennyi hő szabadul fel 50 g C_4H_{10} elégetésekor? $M_r (\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58,123$.



A reakcióegyenlet alapján:

$$\begin{array}{rcl} 2 \cdot 58,123 \cdot 10^{-3} \text{ kg-ból} & & -5689 \text{ kJ hő szabadul fel} \\ 0,05 \text{ kg-ból} & & x \text{ kJ hő szabadul fel} \\ \hline x = \frac{-5689 \text{ kJ} \cdot 0,05 \text{ kg}}{2 \cdot 58,123 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = -2446,937 \text{ kJ} \end{array}$$

4. Mennyi a vas fajlagos hőkapacitása, ha 75 g vas hőmérsékletét 1500 J hő 44,6 K-nel emeli?

A fajlagos hőkapacitás:
$$C = \frac{q}{m(T_2 - T_1)}$$

ahol: q = hőmennyiség (J)

m = tömeg (kg)

T_2, T_1 = a végső, ill. kiindulási hőmérséklet

$$C = \frac{1500 \text{ J}}{75 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 44,6 \text{ K}} = 44 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. A víz hőkapacitása $4184 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$! Hány joule hő szükséges ahhoz, hogy 40 g víz hőmérsékletét 15 K-nel emeljük?

$$C = \frac{q}{m(T_2 - T_1)} \quad \rightarrow \quad q = C \cdot m \cdot (T_2 - T_1)$$

$$q = 4184 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 15 \text{ K} = 2510,4 \text{ J}$$

6. A víz hőkapacitása (c_p) $4184 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Mennyi a moláris hőkapacitása, ha a moláris tömege $18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$?

A moláris tömegű anyag hőkapacitása a moláris hőkapacitás (C_M). A fajlagos hőkapacitás és a moláris hőkapacitás között a következő összefüggés áll fenn állandó nyomáson:

$$C_M = c_p \cdot M,$$

ahol M a moláris tömeg. A moláris hőkapacitás dimenziója: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$C_M (\text{víz}) = 4184 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \times \text{mol}^{-1} = 75,379 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

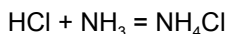
7. A víz párolgáshője q_p (víz) = $2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Mennyi hő szükséges 400 g 373 K hőmérsékletű víz elpárolgotatásához? Mennyi a víz moláris párolgáshője ($q_{p,M}$)?

$$q = q_p \cdot m = 2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 400 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 903,6 \text{ kJ}$$

$$q_{p,M} = q_p \cdot M = 2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \times \text{mol}^{-1} = 40,698 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

8. Mennyi hő szabadul fel, ha 1 dm^3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú sósavoldatot 2 dm^3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 -oldattal elegyítünk? A közömbösítési hő $-51,463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A reakcióegyenlet:

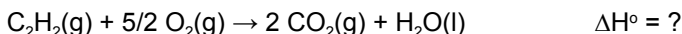


A feladat szempontjából a sósav mennyisége a meghatározó, az ammónium-hidroxid feleslegben marad.

1 dm^3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl $0,1 \text{ mol}$ anyagmennyiséget tartalmaz, tehát a közömbösítéskor $5,146 \text{ kJ}$ hő szabadul fel.

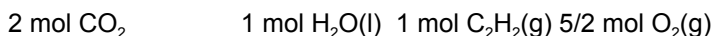
9. Írjuk fel az acetilén-gáz égését termokémiai egyenlet formájában, és adjuk meg a reakcióhőt standard állapotban!

A termokémiai egyenlet:



A reakcióhőt a standard képződési entalpiákból számítjuk. ($\Delta H^\circ_{\text{K}} = -393,5$ kJ/mol a szén-dioxidra, $-285,8$ kJ/mol a $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -re, $226,7$ kJ/mol az acetilénre).

$$\Delta H^\circ = [2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}) + (-285,8 \text{ kJ})] - [226,7 \text{ kJ} + 0 \text{ kJ}]$$



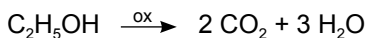
$$\Delta H^\circ = -1299,5 \text{ kJ}$$

10. Mennyi a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ képződéshője, ha 1 g etanol égése során 26,869 kJ hő fejlődik, miközben $\text{CO}_2(\text{g})$ és $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ képződik? $\text{CO}_2(\text{g})$ képződéshő = -394 kJ/mol, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ képződéshő = $-242,0$ kJ/mol.

$$1 \text{ g etanol: } 26,869 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ mol etanol: } 46 \text{ g}$$

$$46 \cdot (-26,869 \text{ kJ}) = -1235,9 \text{ kJ (égéshő)}$$



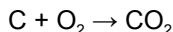
$$-2 \cdot 394,0 - 3 \cdot 242,0 - x = -1236$$

$$-788 - 726 - x = -1236$$

$$-1514 - x = -1236$$

$$x = -278 \text{ kJ/mol}$$

11. Számítsuk ki, hogy mennyi hő fejlődik 1 kg szén égése során? 1 kg szén elégetéséhez mekkora térfogatú, standard állapotú levegő szükséges? (A levegő 21 töb% oxigént tartalmaz). $\text{CO}_2(\text{g})$ képződéshője = -394 kJ/mol.



$$12 \text{ g C elégetésekor}$$

$$-394 \text{ kJ/mol a képződéshő}$$

$$1000 \text{ g}$$

"

x

"

$$x = 32\,833 \text{ kJ/mol}$$

12 g szén elégetéséhez szükséges $24,5 \text{ dm}^3$ oxigén = $116,7 \text{ dm}^3$ levegő

1000 g " $z \text{ dm}^3$ levegő szükséges

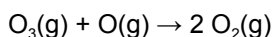
$$z = 9,725 \text{ m}^3 = 9725 \text{ dm}^3 \text{ levegő}$$

(A levegő mennyiségének számítása:

$$\begin{array}{rcl} 24,5 \text{ dm}^3 & 21 \% \\ \hline y \text{ dm}^3 & 100 \% \\ y = 116,7 \text{ dm}^3 \end{array}$$

12. Számítsuk ki az ózon bomlására jellemző standard entalpiaváltozást (ΔH°) és entrópiaváltozást (ΔS°). Határozzuk meg a reakció szabadentalpia-változását (ΔG°) is 25°C -on, és állapítsuk meg a folyamat irányát! (ΔH_k° O_3 -ra $142,7 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 239,9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; O -re $249,2$ és $161,1$; O_2 -re 0 és $205,1$)

A reakcióegyenlet:



$$\Delta H^\circ = [2 \cdot 0 \text{ kJ}] - [249,2 \text{ kJ} + 142,7 \text{ kJ}] = -391,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = [2 \cdot 205,1 \text{ J/K}] - [161,1 \text{ J/K} + 239,9 \text{ J/K}] = 9,2 \text{ J/K}$$

(ΔH_k° = standard képződési entalpia, S° = abszolút entrópia)

A ΔG° a Gibbs-féle egyenletből számolható:

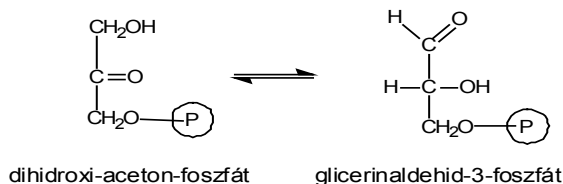
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -391,1 \text{ kJ} - 298,15 \text{ K} (9,2 \text{ J/K}) (1 \text{ kJ}/1000 \text{ J}) = -393,8 \text{ kJ}$$

A ΔG° negatív előjele mutatja, hogy a reakció önként lejátszódik 25°C -on. (A hőmérséklet K-ben, és az entrópiaváltozás átszámítva kJ-ra.)

13. A glikolízis egyik lépésében a dihidroxi-aceton-foszfát átalakul glicerinaldehid-3-foszfáttá. Számítsuk ki ΔG° és a ΔG értékét 25°C -on és $\text{pH} = 7$ -en!

A reakció:

Egyensúlyban a glicerinaldehid-3-foszfát és a dihidroxi-aceton-foszfát aránya $0,0475$, tehát $K = 0,0475$.



$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log K = \\ = -2,303 \cdot (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}) \cdot 298 \text{ K} \cdot \log 0,0475$$

↓

$$\Delta G^\circ = 7,53 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 R \cdot T \cdot \log \frac{[\text{termék}]}{[\text{reaktáns}]} = 7,53 \text{ kJ/mol} + 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log \frac{3 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{2 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

$$\Delta G = 7,53 \text{ kJ/mol} - 10,46 \text{ kJ/mol} = -2,93 \text{ kJ/mol}$$

A ΔG negatív értéke jelzi, hogy az átalakulás a fenti kezdeti koncentrációkban a felső nyíl irányába önként játszódik, annak ellenére, hogy ΔG° pozitív.

14.7. Elektrokémia

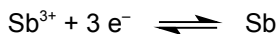
1. Bizmutlemez merül 25 °C hőmérsékletű 0,15 mólus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ oldatba. Mekkora a Bi-elektrod egyensúlyi potenciálja? A Bi-elektrod $\varepsilon_{25}^0 = 0,200 \text{ V}$.

A Nernst-egyenletbe behelyettesítve:

$$\varepsilon = 0,200 \text{ V} + \frac{0,059}{3} \lg 0,15 = +0,184 \text{ V}$$

2. Antimonlemez merül 25 °C-os SbCl_3 oldatba. Az elektródpotenciál +0,200 V, a standard elektródpotenciál +0,240 V. Mekkora az oldat moláris koncentrációja?

Az elektródfolyamat:



Ha a koncentráció $x \text{ mol/dm}^3$, a Nernst-egyenlet alapján:

$$0,20 = 0,24 + \frac{0,059}{3} \lg x$$

$$-0,04 = 0,0197 \lg x$$

$$-2,03 = \lg x$$

$$x = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

3. Hány amperóra (Ah) elektromos töltéssel lehet leválasztani 1 egyenértékű-megnyi vizet? (96 487 coulomb hány amperórával egyenlő?)

$$1 \text{ Ah} = 3600 \text{ As} = 3600 \text{ C}$$

$$8.487/3600 = 26,8 \text{ Ah}$$

4. Egy ezüstcoulombméterben 20 perces elektrolízis után $m = 0,953 \text{ g}$ ezüstle-válást mérünk. Az ezüst relatív atomtömege: 107,9. Mekkora töltés haladt át a cellán? Mekkora volt az áram erőssége?

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t \rightarrow I = Q/t$$

$$Q = \frac{m}{A_{\text{Ag}}} \cdot 96487 \text{ C/mol} = \frac{0,953 \text{ g}}{107,9 \text{ g/mol}} \cdot 96487 = 852,2 \text{ C}$$

Az ezüst egy pozitív töltéssel rendelkezik, ezért:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{852,2 \text{ C}}{20 \cdot 60 \text{ sec}} = 0,71 \text{ A}$$

5. Egy cinkelektrod elektródpotenciálja 25°C -on -801 mV . Hány mól cinkiont tartalmaz 200 cm^3 elektródfolyadék? (Standard elektródpotenciál: $-0,763 \text{ V}$).

$$\varepsilon_{25}^0 = -0,763 \text{ V}; \quad \varepsilon = -0,801 \text{ V}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{25}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

$$-0,801 = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\lg [\text{Zn}^{2+}] = -1,288$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0,0515 \text{ mol/dm}^3$$

1000 cm^3 elektródfolyadékban van	0,0515 mol Zn^{2+}
200 cm^3	" x mol Zn^{2+}

$$x = \frac{200 \cdot 0,0515}{1000} = 0,0103 \text{ mol } \text{Zn}^{2+}$$

**6. Egy cinkelektrodból álló, szobahőmérsékleten működő koncentrációs elem-
ben az egyik elektrodfolyadék (A) $0,025 \text{ mol/dm}^3$, a másik elektrodfolyadék (B)
 $0,001 \text{ mol/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$ -iont tartalmaz.**

Melyik az elem anódja?

„B” a kisebb elektrodpotenciálú elektroód.

Mekkora a szabadentalpia-változás az adott állapottól az egyensúly beálltáig?

$$\Delta G = RT \ln \frac{c_B}{c_A} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,001}{0,025}$$

$$\Delta G = -7974 \text{ J/mol} = -7,94 \text{ kJ/mol}$$

Mekkora az elem elektromos ereje az adott állapotban?

$$\Delta E = \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot \lg \frac{0,025}{0,001} = 0,041 \text{ V}$$

Mekkorák lesznek az egyensúlyi koncentrációk?

$$\frac{0,025 + 0,001}{2} \text{ mol/dm}^3 = 0,013 \text{ mol/dm}^3$$

**7. Cinkelektrodból álló, 27°C hőmérsékleten működő koncentrációs elem-
ben az egyik elektrodfolyadék koncentrációja $0,08 \text{ mol/dm}^3$, a másiké $0,26 \text{ mol/dm}^3$.
Mekkora az elem elektromotoros ereje?**

Az elektrodpotenciálok:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_1$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_2$$

Az elektromotoros erő:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{2 \cdot 96500 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{0,26}{0,08} = 0,015 \text{ V}$$

8. A víznek 5 órán át tartó elektrolízise során 12 dm³ térfogatú, 23 °C-os, 10⁵ Pa nyomású durranógáz keletkezett. Az elektrolízis hatásfoka 100%. Mekkora volt az áramerősség?

A keletkezett gáz mennyisége:

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 0,012 \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 296 \text{ K}} = 0,488 \text{ mol}$$

1 mól vízből 1,5 mól durranógáz keletkezik.

$$0,488 \text{ mol} / 1,5 = 0,325 \text{ mol víz} \text{ kell elbontani.}$$

Az ehhez szükséges elektromos mennyiség:

$$Q = 0,325 \cdot 192974 \text{ C} = 62717 \text{ C}$$

(Két mól elektron 1 mól víz elektrolízisére képes; a szükséges töltés mennyisége: $2 \cdot 96487 = 192974 \text{ C.}$)

Az áramerősség:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{62717 \text{ C}}{5 \cdot 3600 \text{ s}} = 3,5 \text{ A}$$

9. CuSO₄-oldatot tartalmazó rézcoulombméterben 7,81 amper erősségű áram 10 perc alatt m = 1,542 g rézet választott le. Mekkora a réz atomtömege?

Cu²⁺, 1 mol elektron fél atomtömegnyi rézet képes leválasztani.

$$Q = \frac{m}{A_{\text{Cu}}/2} \cdot 96487 \text{ C/mol} = 192974 \text{ C/mol} \cdot \frac{m}{A_{\text{Cu}}} \rightarrow$$

$$A_{\text{Cu}} = \frac{192974 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot m}{Q} = \frac{192974 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot m}{I \cdot t} = \frac{192974 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,542 \text{ g}}{7,81 \text{ A} \cdot 10 \cdot 60 \text{ s}} = 63,5 \text{ g/mol}$$

10. Mennyi ideig kell 2,5 kg tömegű, 8 tömeg%-os nátrium-szulfát-oldatot 25 A erősségű árammal elektrolizálnunk, hogy az oldat 10 tömeg%-os legyen?

Ha a betöményített oldat tömege x kg

$$1,5 \cdot 8 = x \cdot 10 \rightarrow x = 2,0; \quad \text{tehát } 0,5 \text{ kg vizet kell elbontani.}$$

Az ehhez szükséges elektromos mennyiség:

$$\frac{500}{18} \cdot 192974 \text{ C} = 5360389 \text{ C}$$

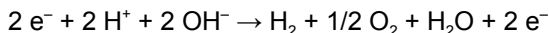
268 ■ 14. Feladatok és megoldások

Mivel az oldatban Na^+ ; SO_4^{2-} ; H^+ ; OH^- -ionok vannak jelen, áram hatására a víz ionjai semlegesítődnék, mert a H^+ és a OH^- leválásához kisebb energia szükséges, ezért vízbontás következik be.

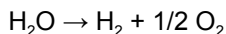
Katód (-) $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (lúgos kémhatás a felszaporodott OH^- miatt)

Anód (+) $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$ (savas kémhatás a H^+ miatt)

A katód és anódfolyamat együtt:



azaz:



1 mól víz bontásához szükséges elektromos mennyiség:

$$2 \cdot 96487 \text{ C} = 192974 \text{ C}$$

Az elektrolízis időtartama:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{5360389 \text{ C}}{25 \text{ A}} = 214416 \text{ s} \sim 59,56 \text{ óra}$$

11. 25 °C hőmérsékletű vizes oldat 0,12 mol/dm³ FeSO₄-ot és 0,03 mol/dm³ FeCl₃-ot tartalmaz. Mekkora a mV-ban kifejezett redoxipotenciál ($e^\circ = + 0,77 \text{ V}$)?

Redoxipotenciál:

$$\varepsilon = \varepsilon_{25}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

ahol:

ε = redoxi normálpotenciál T hőmérsékleten

[ox] = az oxidált formában lévő anyag moláris koncentrációja

[red] = a redukált formában lévő anyag moláris koncentrációja

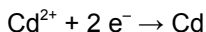
ε_{25}° = standard redoxipotenciál (T = 298,15 K)

$$\varepsilon = \varepsilon_{25}^\circ + \frac{0,0591}{z} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$$\varepsilon = 0,77 + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{0,03}{0,12} = 0,734 \text{ V} = 734 \text{ mV}$$

12. Kadmium-szulfát- (CdSO_4 -) oldatot 5 amperes árammal elektrolizálva 2,621 g Cd-ot választottunk le. A Cd relatív atomtömege 112,41. Az elektrolízis hatásfoka 100%. Mennyi ideig tartott az elektrolízis?

Katódreakció:



1 mól Cd^{2+} leválasztásához 2 mól e^- , azaz 192974 C szükséges.

$$Q = \frac{2,621}{112,41} \cdot 192974 \text{ C} = 4499,5 \text{ C}$$

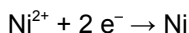
kell a leválasztáshoz.

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{4499,5 \text{ C}}{5 \text{ A}} = 900 \text{ s}$$

$$(A = C \cdot s^{-1})$$

13. 40 amper erősségű áram 7 óra alatt 291,3 g nikkelt választott le nikkelszulfát- (NiSO_4 -) oldathól. Mekkora az elektrolízis hatásfoka? A nikkel relatív atomtömege 58,7.

Katódfolyamat:



58,7 g Ni leválasztásához 2 mol elektron, azaz 192974 C elektromos mennyiség szükséges; 291,3 g nikkel leválasztásához pedig

$$\frac{291,3}{58,7} \cdot 192974 \text{ C} = 957638 \text{ C kell.}$$

A felhasznált elektromos töltés:

$$Q = I \cdot t = 40 \text{ A} \cdot 7 \cdot 3600 \text{ s} = 1008000 \text{ C}$$

Az elektrolízis hatásfoka:

$$(957638/1008000) \cdot 100\% = 95\%$$

14. Rézlemezt merítünk olyan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatba, amelynek ozmózisnyomása 25 °C hőmérsékleten 37,16 kPa. Mekkora az így kialakított rézelektród potenciálja 25 °C-on, ha a standard elektródpotenciál 0,345 V?

A van't Hoff-féle törvény szerint:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

(n/V = az 1 dm³ oldatban oldott mólok száma, azaz az oldat molaritása).

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

$$c = \frac{\pi}{R \cdot T} = \frac{37,16}{8,314 \cdot 298} \text{ mol/dm}^3 = 0,015 \text{ mol/dm}^3$$

A réz(II)- és nitrátionok koncentrációjának összege: 0,015 mol/dm³

A réz(II)-ionok koncentrációja: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,005 \text{ mol/dm}^3$

ahol: π = ozmózisnyomás (Pa),

V = az oldat térfogata (m³),

n = az oldott kémiai részecskék anyagmennyisége (mol),

R = egyetemes gázállandó ($8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$),

T = abszolút hőmérséklet (K),

m = az oldott anyag tömege (g),

M = az oldott anyag moláris tömege (g/mol),

c = molaritás (mol/dm³).

$$\varepsilon = \varepsilon_{25}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,345 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 \text{ V}$$

$$\varepsilon = 0,277 \text{ V}$$

15. 200 dm³ térfogatú, 0,1 mólos AgNO₃-oldatot állandó áramerősség mellett elektrolizálunk; az áramerősség 0,25 A. A katód anyaga ezüst, amelynek standard potenciálja 0,80 V. Az ezüst relatív atomtömege 107,9.

a) Mennyi idő alatt csökken az oldat Ag⁺-koncentrációja 10⁻² mol/dm³-re?

b) Mennyi idő alatt csökken a katód elektródpotenciálja 0,70 V értékre?

a) Az oldat Ag⁺-tartalma az elektrolízis előtt: $200 \cdot 10,79 \text{ mg} = 2158 \text{ mg}$.

10⁻² mol/dm³-es oldatban az ezüst mennyisége $200 \cdot 1,079 \text{ mg} = 215,8 \text{ mg}$.

A leváló ezüst tömege: $2158 - 215,8 = 1942,2 \text{ mg}$.

A felhasznált töltés:

$$Q = \frac{1,94}{107,9} \cdot 96487 \text{ C} = 1735 \text{ C}$$

A szükséges időtartam:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{1735 \text{ C}}{0,25 \text{ A}} = 6940 \text{ s} \sim 116 \text{ perc} \sim 2 \text{ óra}$$

b) Legyen az oldat koncentrációja c mol/dm³

A Nernst-képlet alapján:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c$$

$$0,70 = 0,80 + 0,059 \lg c$$

$$\lg c = -1,695 \rightarrow c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$$

Míg az AgNO₃ koncentrációja 0,1 mol/dm³-ről 0,02 mol/dm³-re csökken, addig kiválik $(0,08 \cdot 107,9) \cdot 0,2 = 1,7264$ g ezüst.

1,94 g ezüst leválik 6940 sec alatt

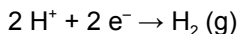
1,726 g ezüst x sec alatt

$$x = \frac{6940 \cdot 1,7264}{1,94} = 6153 \text{ sec} \sim 103 \text{ perc}$$

16. Mennyi a hidrogénelektród potenciálja pH = 7-en?

Az elektródpotenciál vonatkoztatási alapja a standard hidrogénelektród ([H⁺] = 1 M, azaz pH = 0,00). 7-es pH-n a hidrogénelektród potenciálja kiszámítható a Nernst-egyenletből:

A lejátszódó reakció:



$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{termék}]}{[\text{reaktáns}]}$$

$$\varepsilon^{\circ} = 0,00 \text{ V;}$$

[termék] = 1 (mivel a H₂ gáz nyomását bar-ban kell megadni, és 0,1 MPa = 1 bar),
[reaktáns] = [H⁺]² = $(1,00 \cdot 10^{-7})^2 = 1,00 \cdot 10^{-14}$ (mivel pH = 7,0 megfelel [H⁺] = $1,00 \cdot 10^{-7}$ M-nak) és $n = 2$ (2 mól elektron megy át).

$$\varepsilon = 0,00 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{10^{-14}} = -0,415 \text{ V}$$

17. Egy ismeretlen oldat pH-jának mérésére összeállítottuk az alábbi koncentrációs elemet (Pt, H₂ | 0,01 mol · dm⁻³ HCl || ismeretlen oldat | H₂, Pt), melynek + pólusa az ismeretlen pH-jú oldattal összeállított hidrogénelektrod, és elektromotoros ereje 0,036 V 298 K-on. Mennyi az ismeretlen oldat pH-ja?

Legyen az ismeretlen oldat hidrogénion-koncentrációja x . Mivel koncentrációs elemről van szó, és $z = 1$,

$$\varepsilon = 0,0592 \log \frac{x}{0,01} \quad \rightarrow \quad \log \frac{x}{0,01} = \frac{0,036}{0,0592} = 0,60811$$

$$\log x = 0,60811 - 2 = -1,39189$$

$$-\log x = \text{pH} = 1,39$$

(Koncentrációs elemeknél az elektródok anyagi minősége megegyezik, a standard elektródpotenciálok különbsége 0, különbség csak az elektrolit koncentrációjában mutatkozik, ezért:

$$\varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

A $2,303 \frac{RT}{F}$ tényező értéke 298 K-on 0,0592 V, ezért itt a képlet a következőképpen módosul:

$$\varepsilon = \frac{0,0592}{z} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

18. Számítsuk ki a Zn | ZnSO₄ || FeCl₃ | Fe galvánelem elektromotoros erejét 298 K-on, ha mindkét elektrolit koncentrációja 0,5 mol · dm⁻³!

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}} - \varepsilon_{\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln [\text{Fe}^{3+}] - \varepsilon_{\text{Fe}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [\text{Zn}^{2+}]$$

A számításhoz szükség van a következő standard elektródpotenciálokra:

$$\varepsilon_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}, \quad \varepsilon_{\text{Fe/Fe}^{3+}}^{\circ} = -0,036 \text{ V}$$

Behelyettesítve a standard elektródpotenciálokat:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0,036 + \frac{0,0592}{3} \log 0,5 + 0,76 - \frac{0,0592}{2} \log 0,5 = \\ &= -0,036 - 0,00592 + 0,76 + 0,0089 = 0,727 \text{ V} \end{aligned}$$

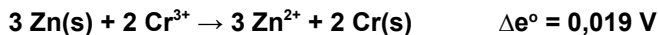
19. Számítsuk ki a Cd standard elektródpotenciálját, ha 298 K-on a $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$ galvánelemre $[\text{Cd}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ mellett $E = 0,2 \text{ V}$ és $\varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^{\circ} = -0,25 \text{ V}$.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ni}} - \varepsilon_{\text{Cd}} = \varepsilon_{\text{Ni}}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log 1 - \varepsilon_{\text{Cd}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log 0,1$$

$$0,2 = -0,25 - \varepsilon_{\text{Cd}}^{\circ} + 0,0296 \rightarrow$$

$$\varepsilon_{\text{Cd}}^{\circ} = -0,420 \text{ V}.$$

20. Az alábbi reakció önként játszódik, mert a $\Delta e^{\circ} > 0$.



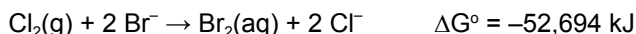
Lejátszódik-e önként ez a reakció, ha $[\text{Cr}^{3+}] = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ és $[\text{Zn}^{2+}] = 4,8 \text{ mol/dm}^3$?

A Nernst-egyenletet alkalmazva a redoxifolyamat standard állapotára, behelyettesítve a termék és a reaktáns megfelelő hatványon vett koncentrációit:

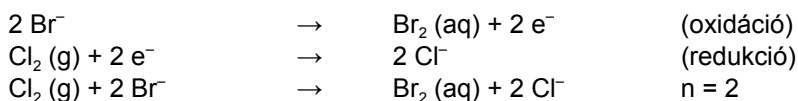
$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon &= \Delta e^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 0,019 \text{ V} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{4,8^3}{0,02^2} = \\ &= 0,019 - \frac{0,0592}{6} \log 2,76 \cdot 10^5 = -0,035 \text{ V} \end{aligned}$$

A negatív elektródpotenciál különbség azt mutatja, hogy a reakció nem játszódik le önként a nyíl irányában.

21. Mi annak a galvánelemnek a standard elektródpotenciál különbsége, amelyben az alábbi redoxifolyamat önként játszódik?



A redoxifolyamatban részt vevő elektronok móljainak száma (n) az elektródfolyamatok ismeretében:



Az elektródpotenciál és a standard szabadentalpia-változás közötti összefüggés:

$$\Delta G^\circ = -\Delta \varepsilon^\circ \cdot n \cdot F \quad \rightarrow \quad \Delta \varepsilon^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{n \cdot F} \rightarrow$$

$$\Delta \varepsilon^\circ = \frac{-(-52,69 \text{ kJ})}{2 \text{ mol} \cdot 96,5 \text{ kJ/V} \cdot \text{mol}} = 0,273 \text{ V}$$

14.8. Reakciókinetika

1. Egy elsőrendű kémiai reakció felezési ideje 98 perc. Számítsuk ki 1/s-ban a sebességi állandó értékét!

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5880 \text{ s}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

2. Egy elsőrendű kémiai reakció indulásakor az anyag koncentrációja $a = 0,250 \text{ mol/dm}^3$, amely $t = 200 \text{ s}$ múlva $c = 0,013 \text{ mol/dm}^3$ -re csökken. Mennyi a sebességi állandó és a felezési idő?

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c} = \frac{1}{200 \text{ s}} \ln \frac{0,250}{0,013} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 46 \text{ s}$$

3. Hány felezési időnek kell eltelni ahhoz, hogy egy kinetikailag elsőrendű folyamat 99%-ban lejátszódjon?

A bomló részecskék száma kezdetben: N_0

A 99%-os bomláshoz szükséges felezési idők száma: x

$$\frac{N_0}{2^x} = 0,01 N_0 \quad \rightarrow \quad 2^x = \frac{N_0}{0,01 N_0} = 100$$

$$x \lg 2 = \lg 100$$

$$x = \frac{\lg 100}{\lg 2}; \quad x = 6,64$$

4. Valamely B anyag elsőrendű reakció szerint bomlik. B koncentrációja az indulástól számított 50. másodpercben 1,25 mol/dm³, a 150. másodpercben 0,446 mol/dm³. Mekkora a sebességi állandó?

$$t_1 = 50 \text{ s} \quad c_1 = 1,250 \text{ mol/dm}^3$$

$$t_2 = 150 \text{ s} \quad c_2 = 0,446 \text{ mol/dm}^3$$

$$c_1 = c_0 \cdot e^{-kt_1}$$

$$c_2 = c_0 \cdot e^{-kt_2}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{k(t_2 - t_1)}$$

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = k(t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

$$k = \frac{1}{(150 - 50) \text{ s}} \ln \frac{1,25}{0,446} = 0,01 \cdot 1,031 = 1,031 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

5. Mennyi időnek kell eltelnie ahhoz, hogy egy ⁷⁵Se radioizotópot tartalmazó anyag adott t_0 időponthoz tartozó $A_0 = 200 \text{ kBq}$ aktivitása 10 Bq értékre csökkenjen? Felezési idő: 121 nap.

$$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$c_0 = 200 \text{ kBq} = 200000 \text{ Bq}$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

$$c = 10 \text{ Bq}$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{1,045 \cdot 10^7 \text{ s}} = 0,66 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 121 \text{ nap} = 1,045 \cdot 10^7 \text{ s}$$

A k és $t_{1/2}$ értékeket a fenti egyenletbe behelyettesítve:

$$\ln 10 = \ln 200000 - 0,66 \cdot 10^{-7} t$$

$$t = \frac{\ln 10 - \ln 200000}{-0,66 \cdot 10^{-7}} \text{ s} = \frac{2,302 - 12,21}{-0,66 \cdot 10^{-7}} = -9,908 / -0,66 \cdot 10^{-7} = 15,01 \cdot 10^7 \text{ s} = 1737 \text{ nap}$$

$$\text{vagy:} \quad \frac{c_0}{2^x} = c \quad x = \text{az eltelt felezési idők száma}$$

$$\frac{2 \cdot 10^5}{2^x} = 10 \quad \rightarrow \quad 2^x = \frac{2 \cdot 10^5}{10} = 20000$$

$$x \lg 2 = \lg 20000$$

$$x = \frac{\lg 20000}{\lg 2} = \frac{4,301}{0,301} = 14,29$$

$$14,29 \cdot 121 = 1729 \text{ nap}$$

6. Egy ^{131}I izotópot tartalmazó anyag radioaktivitása december 2-án 8 órakor 3,056 MBq volt. Mekkora az aktivitása kBq-ban kifejezve december 4-én 18 órakor (felezési idő: 8,04 nap)?

December 2. 8⁰⁰ \rightarrow december 4. 18⁰⁰ = 2 nap + 10 óra = 58 óra = 208800 s.
 7.04 nap = 8,04 \cdot 24 \cdot 3600 s = 694656 s = 6,95 \cdot 10⁵ s.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{6,95 \cdot 10^5} = 1 \cdot 10^{-6}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

$$\ln c = \ln 3056 - 10^{-6} \cdot 2,08 \cdot 10^5 = 8,02 - 0,21 = 7,81$$

$$c = 2465 \text{ kBq}$$

ahol: k = kinetikailag elsőrendű folyamat sebességi állandója
 c_0 = t_0 időpontban az átalakuló anyag koncentrációja
 c = t időpontban az átalakuló anyag koncentrációja
 x = t idő alatt bekövetkezett csökkenés

A felezési idő az alábbi képletek alapján vezethető le:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}; \quad c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

7. H_2 és I_2 25 dm³ edényben lejátszódó reakciójában ($\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$) 553 K-on másodpercenként $3 \cdot 10^{-2}$ mol HI képződik. Mekkora a reakció sebessége?

A reakciósebesség az időegység alatt bekövetkező koncentrációváltozás.

$$v = \frac{\text{időegység alatt átalakult anyagmennyiség}}{\text{térfogat}}$$

$$v = \frac{3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}}{25 \text{ dm}^3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

8. A $2 \text{ NO} + \text{Cl}_2 = 2 \text{ NOCl}$ reakció sebességi állandója egy adott hőmérsékleten $k = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Számítsuk ki a reakció sebességét az alábbi koncentrációk esetén: $[\text{NO}] = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{Cl}_2] = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Feltételezve, hogy a folyamat egy egyszerű reakció, $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$.

Behelyettesítve a megadott értékeket:

$$v = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (1,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \cdot 0,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$v = 4,082 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

FELHASZNÁLT IRODALOM

BALTES, Werner (ed.)

1990 *Rapid methods for analysis of food and food raw material*. Hamburg, Behr's Verlag.

BODONYI Ferenc

1983 *Kémiai összefoglaló*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó.

BREUER, Hans

1995 *SH atlasz. Kémia*. Budapest, Springer-Verlag.

BURGER Kálmán

1981 *A mennyiségi kémiai analízis alapjai*. Budapest, Medicina Könyvkiadó.

ERDEY-GRÚZ Tibor

1972 *A fizikai kémia alapjai*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó.

ERDEY László

1966 *Bevezetés a kémiai analízisbe. Minőségi kémiai analízis*. Budapest, Tankönyvkiadó.

ERDEY László

1966 *Bevezetés a kémiai analízisbe. Mennyiségi kémiai analízis*. Budapest, Tankönyvkiadó.

GERGELY Pál–ERDŐDI Ferenc–VEREB György

1992 *Általános és bioszervetlen kémia*. Szerk.: Gergely Pál. Budapest, Semmelweis Kiadó. A jegyzetben szereplő ábrák nagy része is e könyvből származik a Kiadó engedélyével.

GERGELY Pál–ERDŐDI Ferenc–VEREB György

1997 *Általános és bioszervetlen kémia*. Szerk.: Gergely Pál. Budapest, Semmelweis Kiadó.

KERESE István (szerk.)

1975 *Fehérjevizsgálási módszerek*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó.

MÁZOR László (szerk.)

1960 *Analitikai zsebkönyv*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó.

NYILASI János

1980 *Általános kémia*. Budapest, Gondolat.

SARUDI Imre

1993 *Általános kémia I. Feladatok és megoldások*. Egyetemi jegyzet, PATE.

SARUDI Imre

1993 *Általános kémia II. Feladatok és megoldások*. Egyetemi jegyzet, PATE.

Abstract

General chemistry for agricultural engineers

The 'General chemistry for agricultural engineers' book was written for the university students of Sapientia Hungarian University of Transylvania, Faculty of Târgu-Mureş, Agricultural Engineering degree programme at Sfântu Gheroghe. The book was written in the light of the fact that the discussed material content and didactic point of view fit well into other subjects, in particular, into biochemistry in the second semester. The general, organic, and biochemical exercises booklet is closely linked to this book, which contains theoretical material related to laboratory exercises and calculations. We tried to compile a material which can be delivered in the course of 14 weeks in two-plus-two-hour sessions; therefore, such chapters are not included in the book which – due to the limited number of hours – cannot be delivered.

The book deals with the most important topics of general chemistry, namely – following the discussion of basic principles – with atoms and elements, the electron structure of the atoms, the periodic table of the elements, and the chemical bond. Chemical thermodynamics is perhaps one of the most important parts of the book because without it the processes and the biochemical reactions of the living organisms cannot be understood. Following this, the states of matter, water and the solutions, and perhaps in an unconventional way the complex compounds are discussed. Chemical equilibrium, chemical kinetics, catalysis, and electrochemistry close the series of the delivered information.

In the process of writing the different parts of the book, we tried to ensure that students would not learn the various chapters of general and organic chemistry in vain but acquire just as much knowledge – but that much definitely – as is necessary to support the subsequent subjects: biochemistry, microbiology, physiology, agriculture, and feedstuff production. Among other things, we considered it our duty that during the mastering of chemical knowledge such a chemical approach should be developed that will help in the future to use the results of chemistry in practice. Due to the above mentioned, we did not wish – since it is not our job – to review the full range of general chemistry; we limited the material to important chapters only from the point of view of the target audience. The current book contains about forty pages of tasks and answer keys, which fit into the theoretical part, and we hope that this part will help the better understanding of students. We recommend to the honourable students to learn the theoretical and practical part together, since we believe that the theoretical knowledge can be enhanced with practical skills. During the compilation of the theoretical and practical material, we tried – as far as it was possible – to take into account that the theoretical material should preferably always precede practical knowledge.

Rezumat

Chimie generală pentru agronomi

Prezenta carte conține materia disciplinei de chimie predată cursanților specializării Agricultură în centrul de studiu Sf. Gheorghe al Universității Sapienția. La redactarea cărții s-a avut în vedere corelarea conținutului și a metodologiei didactice cu celelalte discipline predate la specializarea agronomie și fundamentarea disciplinei de biochimie care se predă în semestrul următor. În scopul sprijinirii pregătirii practice a cursanților în strânsă corelație cu partea teoretică a cărții s-a elaborat Îndrumarul de laborator de chimie generală, organică și biochimie, care conține lucrările de laborator și aplicațiile numerice. Ne-am străduit să întocmim un material care să poate fi predat în cuantumul celor două ore de curs și două ore de aplicații ale celor 14 săptămâni ale semestrului, omițând acele capitole, care dat fiind numărul limitat de ore, nu puteau fi predate.

Cartea se ocupă de cele mai importante aspecte ale chimiei generale, astfel după noțiunile de bază, studenții pot face cunoștință cu atomii, elementele, structura electronică, sistemul periodic al elementelor. Termodinamica chimică este poate cea mai importantă parte a cărții, deoarece fără aceasta nu s-ar înțelege procesele ce au loc în organismele vii, respectiv reacțiile biochimice. Materialul prezintă în continuare stările de agregare, apa și soluțiile apoase, și, în mod excepțional, tratează combinațiile complexe. În final materialul conține echilibrele chimice, cinetica chimică și cataliza, respectiv electrochimia.

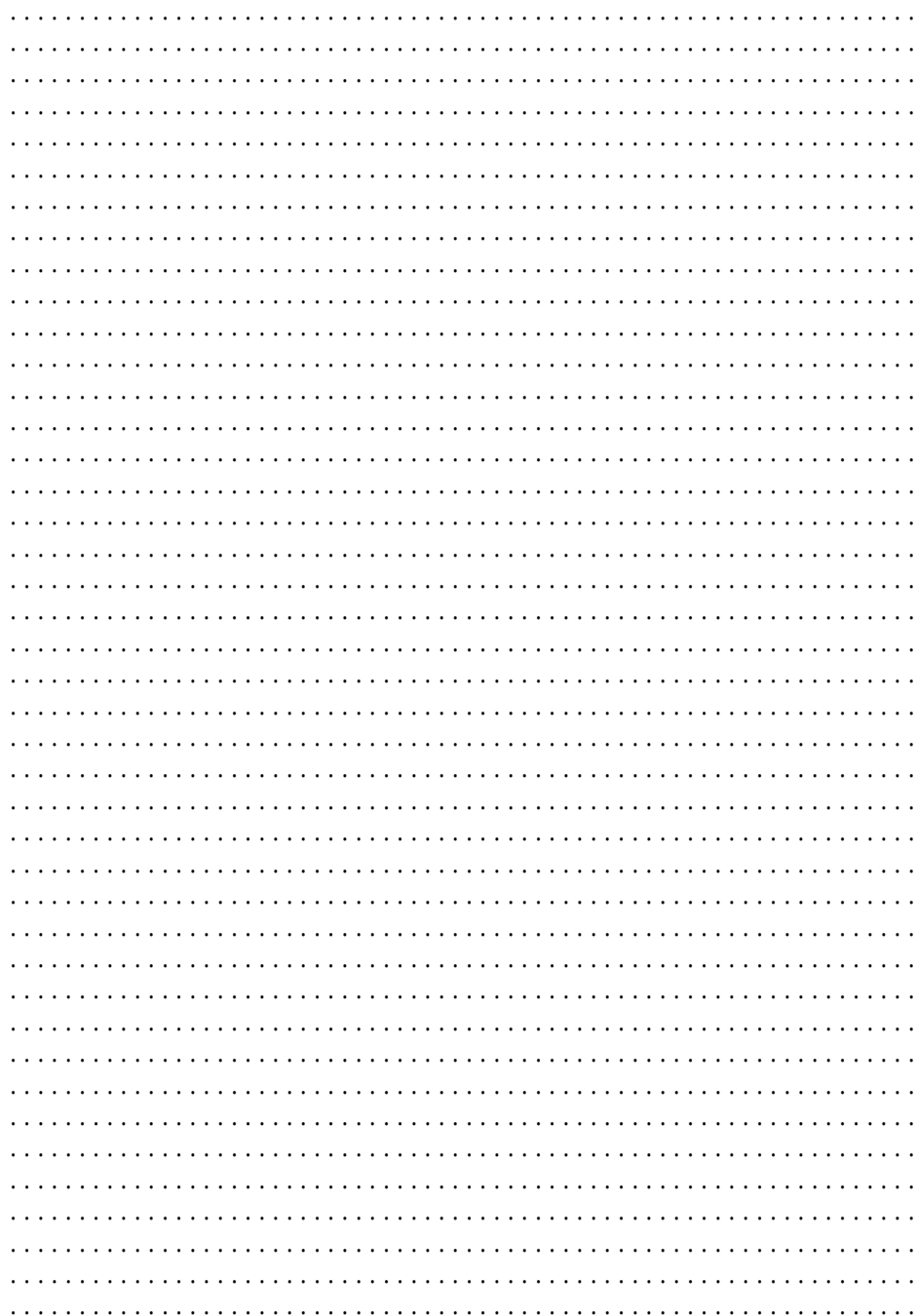
La redactarea diferitelor capitole s-a avut în vedere ca studenții să nu-și însușească conținutul *Chimiei generale și organice* de dragul disciplinei, ci să obțină informații (absolut necesare) care să fundamenteze disciplinele ulterioare – biochimie, microbiologie, fiziologie, cultivarea plantelor, fabricarea nutrețurilor. Am considerat de asemenea ca sarcina noastră să ne asigurăm că pe parcursul însușirii materialului, studenții să obțină o abordare chimică adecvată care să permită ca în viitor să transpună în practică rezultatele chimiei. Din cauza celor de mai sus, nu am dorit, pentru că nici nu cădea în sarcina noastră, să prezentăm *Chimia generală* în întreaga sa verticalitate, limitând materialul doar la capitole importante pentru programul de studiu căruia se adresează. Cartea actuală conține aproximativ patruzeci de pagini de probleme și rezolvări, care se integrează părți teoretice și, sperăm, că va ajuta la o înțelegere mai bună a acesteia. Recomandăm onoratului cursant să studieze părțile teoretice în paralel cu cele practice, deoarece cunoștințele teoretice pot fi aprofundate mai bine cu sprijinul cunoștințelor practice. În redactarea materialului teoretic și practic am avut în vedere, și am respectat unde era posibil, ca partea teoretică să preceadă partea practică.

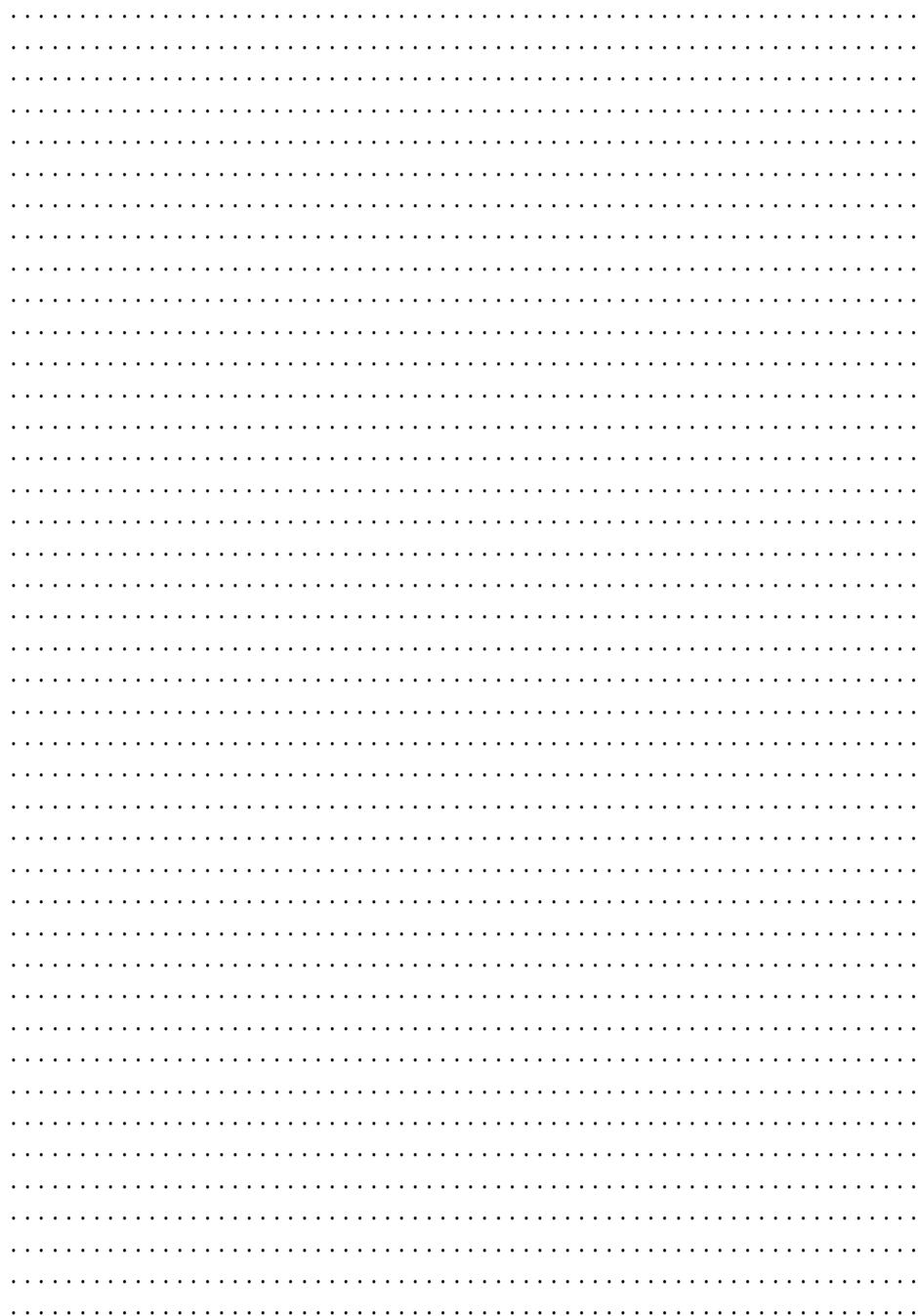
A KÖNYV SZERZŐI

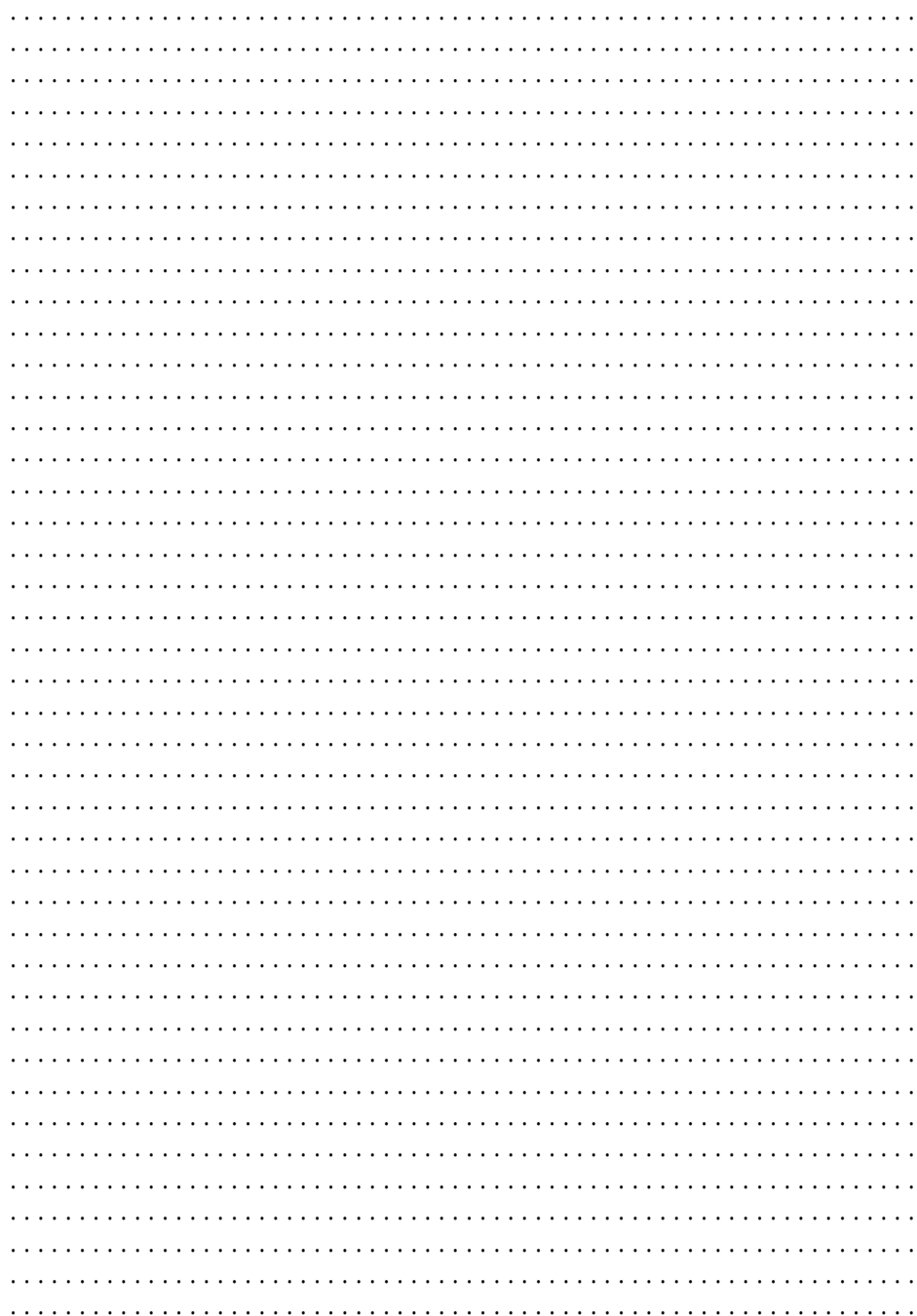
Dr. Csapó János az MTA doktora, egyetemi tanár, okleveles vegyész, több mint 44 éve foglalkozik élelmiszerek fehérjetartalmának, aminosav-összetételének, újabban D-aminosav-összetételének meghatározásával, a fehérje biológiai értékének mérésével. A vezetésével kidolgozott új analitikai-kémiai módszereket több élelmiszer- és takarmányanalitikai laboratóriumban alkalmazzák. Tudományos munkáját is nagyrészt ezen a területen fejtette ki. A graduális és posztgraduális, valamint a doktori képzésben magyarul és angolul oktatja a Biokémia, az Élelmiszer-kémia, a Mezőgazdasági kémia, a Tej és tejtermékek a táplálkozásban, az Élelmiszer- és takarmányfehérjék minősítése, a Funkcionális élelmiszerek és az Élelmiszerhamisítás, a PhD-hallgatóknak pedig az Állattermék-előállítás biokémiája, az Élelmiszerkémia, a Modern módszerek az élelmiszeranalitikában és az Élelmiszer- és takarmányanalitika című tárgyakat.

Csapóné Dr. Kiss Zsuzsanna okleveles vegyész, tudományos munkatárs, jelenleg nyugdíjas, négy évtizeden át foglalkozott élelmiszerek és takarmányok összetételének meghatározásával, elsősorban makro- és mikroelemeinek elemzésével. Doktori disszertációjában eltérő genotípusú szarvasmarhák kolosztrum- és tejösszetételét vizsgálta, és tudományos munkáját is – az analitikai kémia mellett – nagyrészt ezen a területen fejtette ki. A graduális és posztgraduális képzésben oktatta a Kémia, a Biokémia és az Élelmiszer-kémia című tárgyakat.

This image shows a full page of dot grid paper. The background is white, and it is covered with a regular pattern of small, dark grey dots. The dots are arranged in perfectly horizontal and vertical rows, creating a grid-like appearance across the entire surface. There are no margins, text, or other markings present.







SAPIENTIA TANKÖNYVEK SOROZAT KÖTETEI

Megjelent:

Varga Attila

Alkotmányjogi és államszervezési alapismeretek. 2003.

Roth Endre

Szociológia és társadalom. 2004.

Albert-Lőrincz Enikő

A csoportokkal való munka módszertani kérdései. 2004.

Albert-Lőrincz Enikő

Önpusztító lázadás. A drogfogyasztás mint kóros viselkedésminta. 2004.

Bakacsi Gyula

Szervezeti magatartás és vezetés. 2004.

Antal-Mokos Zoltán–Balaton Károly–Drótos György–Tari Ernő

Stratégia és szervezés. 2005.

Bakacsi Gyula–Bokor Attila–Császár Csaba–Gelei András–

Kováts Klaudia–Takács Sándor

Stratégiai emberi erőforrás menedzsment. 2005.

Dobák Miklós és munkatársai

Szervezeti formák és vezetés. 2005.

Márton László Ferenc

Jelek és rendszerek. 2006.

Puskás Attila

Idült vénás betegségek. Patológia, diagnózis, terápia. 2007.

Dósa Zoltán

Tanulás, emlékezés, képzelet. 2007.

Ambrus Zoltán

Szociálpszichológia. Alapismeretek, feladatok, gyakorlatok. 2008.

Hollanda Dénes

A forgácsolás alapjai. 2008.

Márton Lőrinc

Irányítástechnika. 2009.

Nótári Tamás

Római köz- és magánjog. 2011.

Csapó János (szerk.)–Fenyvessy József–Csanádi József–Csapóné Kiss Zsuzsanna

Tejipari technológia. Tej és tejtermékek a táplálkozásban. 2014.

Csapó János–Albert Csilla–Csapóné Kiss Zsuzsanna

Élelmiszer-hamisítás és kimutatása. 2016.

Csapó János–Albert Csilla–Csapóné Kiss Zsuzsanna

Funkcionális élelmiszerek. 2017.

Scientia Kiadó

400112 Kolozsvár (Cluj-Napoca)
Mátyás király (Matei Corvin) u. 4. sz.
Tel./fax: +40-364-401454
E-mail: scientia@kpi.sapientia.ro
www.scientiakiado.ro

Korrektúra:

Szenkovics Enikő

Borító:

Tipotéka Kft.

Műszaki szerkesztés:

Metaforma Kft.

Tipográfia:

Könczey Elemér

Készült az Idea nyomdában

100 példányban
Igazgató: Nagy Péter

sapientia
tankönyvek

ISBN 978-606-975-016-2



9 786069 750162